



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOFÍSICA

DEPARTAMENTO DE VULCANOLOGÍA

**MONITOREO GEOQUÍMICO Y
POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL VOLCÁN
TACANÁ, CHIAPAS, MÉXICO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

NATHALIE COLLARD

TUTORA PRINCIPAL DE TESIS:

**Dr. Iouri Taran
Instituto de Geofísica, UNAM**

COMITÉ TUTOR:

**Dr. Hugo Delgado Granados
Instituto de Geofísica, UNAM**

**Dra. María Aurora Armenta Hernández
Instituto de Geofísica, UNAM**

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

FEBRERO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Gracias de corazón a mi asesor Dr. Yuri Taran, por su paciencia, su confianza y su ayuda y por ser una persona de gran valor. Ha sido un privilegio poder contar con su guía y apoyo.

Gracias a Paty, Natalie, Dolors y Lilia por siempre haber estado a mi lado en cada momento.

Gracias a Rubén por su gran ayuda en el laboratorio.

Gracias a mi comité tutorial, Dr. Hugo Delgado Granados y Dra. María Aurora Armienta Hernández.

Gracias a mis sinodales, Dr. Loïc Peiffer, Dr. Peter Schaaf, Dr. Servando De la Cruz-Reyna y Dr. José Luis Macías Vázquez.

Gracias a los responsables del posgrado, y en particular a Araceli Chaman por las facilidades brindadas en los trámites burocráticos.

Agradezco a Gabriela Solís-Pichardo y a Vianney Meza (LUGIS) para los trabajos isotópicos de Sr.

Agradezco al proyecto Conacyt no. 2016-01-1998 (Problemas Nacionales) con título “Exploración de sistemas geotérmicos mediante estudios geoquímicos y modelación numérica” a cargo del Dr. Loic Peiffer (CICESE). En este proyecto, se busca caracterizar las condiciones hidráulicas de sistemas geotérmicos a través de la modelación numérica de flujos de fluido. La sección de modelación de la tesis es un resultado de este proyecto.

Agradezco también al Dr. Lehua Pan y al Dr. Nicolas Spcyher del Lawrence Berkeley National Laboratory por proporcionar la licencia de TOUGH2.

Agradezco al Sistema de Laboratorios Especializados del CEMIE-GEO, y en especial al Dr. Thomas Kretschman, por facilitarme el acceso a sus recursos computacionales.

Gracias a Luis por estar a mi lado en la última parte de mi tesis.

Y con todo mi amor, gracias a los míos por estar incondicionalmente conmigo durante estos años a pesar de la distancia. Siempre. Gracias Mamá, Papá, Arnaud y Gaëtan.

ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL..... 1-1

1.1 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO..... 1-1

**1.2 GENERALIDADES SOBRE LOS RECURSOS GEOTÉRMICOS Y LOS SISTEMAS VOLCÁNICO-
HIDROTÉRMICOS 1-2**

1.3 CONTEXTO TECTÓNICO Y GEOLOGÍA DEL VOLCÁN TACANÁ 1-13

1.4 HISTORIAS ERUPTIVAS 1-17

1.5 MANIFESTACIONES HIDROTÉRMICAS 1-18

1.6 ESTUDIOS GEOQUÍMICOS PREVIOS 1-20

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA 2-22

2.1 MÉTODOS DE CAMPO 2-22

2.1.1 MUESTREO DE AGUAS 2-22

2.1.2 MUESTREOS DE GASES 2-23

2.1.3 MEDICIONES DE FLUJOS DIFUSOS DE CO₂ 2-23

2.1.4 MEDICIONES DE CAUDALES 2-24

2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS 2-25

2.2.1 CROMATOGRAFÍA IÓNICA 2-25

2.2.2 COLORIMETRÍA 2-25

2.2.3 ALCALINIDAD 2-26

2.2.4 ELEMENTOS TRAZA 2-26

2.2.5 ISÓTOPOS DE OXÍGENO ($\Delta^{18}\text{O}$) E HIDRÓGENO (ΔD) 2-27

2.2.6 ISÓTOPOS DE ESTRONCIO ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 2-27

2.2.7 GASES 2-28

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL SISTEMA HIDROTÉRMAL DEL TACANÁ 3-29

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MANANTIALES 3-31
3.2 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LOS MANANTIALES 3-39
3.3 GEOTERMOMETRÍA 3-41
3.3.1 GEOTERMÓMETROS DE SOLUTOS 3-41
3.3.2 GEOTERMOMETRÍA DE GASES 3-44

CAPÍTULO 4. POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA HIDROTÉRMAL DEL TACANÁ 4-47

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA, CAUDAL Y FLUJOS DE SOLUTOS DE RÍO COATÁN Y SUS AFLUENTES 4-47
4.2 DESCARGA TERMAL DE LOS MANANTIALES 4-51
4.3 ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA HIDROTÉRMAL DEL VOLCÁN TACANÁ 4-51
4.3.1 FLUJO DE CALOR LIBERADO POR LOS MANANTIALES TERMALES DE LOS FLANCOS 4-52
4.3.2 FLUJO DE CALOR LIBERADO POR LA DESGASIFICACIÓN DIFUSA DEL SUELO 4-53
4.3.3 POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA PROFUNDO 4-56

CAPÍTULO 5. RECAPUTILACIÓN PARTE I 5-58

CAPÍTULO 6. INTRODUCCIÓN A LA MODELACIÓN NUMÉRICA 6-62

6.1 GENERALIDADES 6-62
6.2 OBJETIVOS 6-64
6.3 CÓDIGO TOUGH2 6-64
6.3.1 FLUJO DE FLUIDOS 6-65
6.3.2 BALANCE Y FLUJO DE MASA 6-66
6.3.3 BALANCE Y FLUJO DE ENERGÍA 6-67
6.3.4 DISCRETIZACIÓN TEMPORAL Y ESPACIAL 6-68

CAPÍTULO 7. CONDICIONES INICIALES Y SIMULACIÓN BASE 7-71

7.1 GEOMETRÍA DE LA MALLA.....7-73
7.2 CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA.....7-75
7.3 SIMULACIÓN BASE.....7-78
7.3.1 DESCRIPCIÓN DE LOS DATOS DE ENTRADA Y SALIDA 7-80
7.3.2 COMPARACIÓN ENTRE DATOS SIMULADOS Y OBSERVADOS..... 7-85
7.3.3 ¿MANANTIALES GUATEMALTECOS? 7-89

CAPÍTULO 8. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD..... 8-91

8.1 EFECTO DE LA PERMEABILIDAD 8-91
8.2 EFECTO DE LA SOBREPRESURIZACION 8-95
8.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA..... 8-97
8.4 EFECTO DE LA FARRCIÓN MOLAR DE CO₂ 8-98
8.5 ESCENARIO DE AUMENTO DE LA ACTIVIDAD VOLCANÍCA..... 8-102

CAPÍTULO 9. RECAPITULACIÓN PARTE 2 9-106

BIBLIOGRAFÍA

RESUMEN

El Tacaná (4100 msnm) es el volcán ubicado más al noreste del arco volcánico centroamericano. Alberga un sistema volcánico-hidrotermal caracterizado por un campo fumarólico de baja temperatura a 3600 msnm y cuatro grupos de manantiales ubicados en la parte NO del volcán (~1500 - 2000 msnm). Los manantiales termales descargan aguas ricas en $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ ($>1 \text{ g L}^{-1}$) con un rango de temperatura entre 25 y 63°C. En abril de 2014, se descubrió un nuevo manantial ubicado a ~ 500m por debajo de los otros dos grupos de manantiales que descarga agua tipo Na-Cl con contenido en sales superior a 1.5 g L^{-1} . El nuevo manantial representa a un acuífero geotérmico estratificado.

Cada manantial es drenado por un río frío que se incorpora al Río Coatán, que representa drenaje principal de la descarga de aguas termales del sistema volcánico-hidrotermal. Los flujos de solutos y de calor liberados por los manantiales fueron estimados con el método de inventario de cloro. La descarga total de cloro por parte de los manantiales se estimó en 14.8 g s^{-1} y el flujo total de calor en ~9.5 MW.

El flujo de calor liberado por la desgasificación difusa del suelo fue estimado mediante mediciones de flujos difusos de CO_2 en el domo San Antonio y, basándose en la hipótesis en la cual el gas profundo tiene la misma composición que el gas muestreado en las estructuras geológicas de desgasificación difusa. El flujo total de CO_2 se calculó en 1.2 t d^{-1} lo que corresponde a un flujo de vapor de agua de 100 t d^{-1} . Sumando el flujo de calor liberado por: 1) la condensación del vapor, 2) el enfriamiento del vapor condensado y 3) el asociado al enfriamiento del $\text{CO}_{2(\text{g})}$, se obtiene un total de ~4.3 MW.

Si se considera una temperatura del fluido profundo de 250°C, se estima que el flujo de calor advectivo liberado por el reservorio profundo es de ~26 MW. Sin embargo, el flujo total de cloro medido en el drenaje principal es 4 veces más alto (~59 g s^{-1}) que el flujo de cloro medido en cada manantial termal. Esto último significa que existe una descarga termal no descubierta en la zona y que el flujo de calor por parte de los manantiales en el volcán Tacaná es significativamente más alto y depende tanto del contenido de cloro como de la temperatura de las aguas termales desconocidas. Si la concentración de cloro en estas aguas termales desconocidas no sobrepasa los 540 mg L^{-1} (concentración más alta analizada en las aguas termales del Tacaná) y si se agrega que la temperatura de

descarga es de 50°C, el flujo de calor liberado por parte de los manantiales se reevaluó obteniendo un valor de ~22 MW y de ~100 MW para el flujo de calor advectivo liberado por el reservorio profundo.

Por otra parte, se estableció un modelo numérico del sistema volcánico-hidrotermal del Tacaná por medio del código TOUGH2/ECO2N. Se realizaron análisis de sensibilidad del sistema a la permeabilidad, temperatura, fracción molar de CO₂ y sobrepresurización, con el fin de ajustar en forma razonable los datos simulados y los observados.

De conformidad con el modelo numérico desarrollado, el volcán Tacaná se caracteriza por 3 unidades litológicas distintas: (1) Un basamento con una permeabilidad de 10⁻¹⁸ m² (1 Darcy = 9.869233×10⁻¹³ m²) correspondiendo al granito y la granodiorita; (2) un horizonte volcánico con una permeabilidad de 10⁻¹⁴ m² que alberga el sistema hidrotermal; y (3) un conducto volcánico más permeable (5.10⁻¹⁴ m²) ubicado debajo del domo San Antonio. El sistema está alimentado por un fluido caliente (250°C) compuesto principalmente de agua meteórica, pero también de 5 mol% de CO_{2(g)}. Adicionalmente, se caracteriza el fluido por una salinidad de 8 g L⁻¹. La tasa de inyección del fluido está controlada por una sobrepresurización del sistema de 40% con respecto al gradiente de presión hidrostática. Esta misma sobrepresurización controla también la recarga del sistema y por lo tanto los flujos de masa y de calor adentro del sistema. Se obtuvo el mejor ajuste entre los datos medidos y los simulados con este conjunto de parámetros. Sin embargo, este modelo es una simplificación del sistema real, y por consiguiente no se considera este modelo como la única solución.

Aunque, a la fecha, no se conocen manantiales del lado guatemalteco, los resultados de la modelación indican la presencia de manantiales en esa área con parámetros similares a los ubicados en México. Si la presencia de manantiales en Guatemala resulta exacta, se tendría que reevaluar el potencial geotérmico del Tacaná dado que el flujo total de calor liberado por los manantiales aumentaría.

ABSTRACT

Tacaná is the northernmost volcano of the Central America Volcanic Arc and hosts an active volcano-hydrothermal system, characterized by boiling temperature fumaroles, near the summit (3600-3800 masl), and bubbling degassing thermal springs near its base (1000-2000 masl). The thermal springs, located at the northwestern slopes of the volcanic edifice, at altitudes from 1500 to 2000 m above sea level, discharge water enriched in HCO_3 and SO_4 (up to 1 g kg^{-1} of each one) with temperatures in the $25\text{-}63^\circ\text{C}$ range. There are two distinct groups of springs with a different “chloride-temperature” correlation but with the same $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio (0.7046 ± 0.0001) indicating the same wall rock composition for different aquifers. In April 2014, we discovered a new spring called ‘Manantial Nuevo’ that discharge Na-Cl type water with Cl concentration of 1.4 g L^{-1} and Na + K concentration up to 1.5 g L^{-1} . This spring that shows a different chemical composition represents the deep hydrothermal aquifer with mature NaCl water.

Each thermal spring feeds a thermal stream that flows into the main drainage of the area, Río Coatán. We estimated the solute and heat fluxes from thermal springs of Tacaná volcano by the chloride-inventory method. The total observed chloride discharge from the thermal springs is estimated to 14.8 g s^{-1} , and the total measured heat output of $\sim 9.5 \text{ MW}$.

The heat rate released from steam condensation can be estimated by CO_2 flux measurements through soils and by assuming an $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ molar ratio to be representative for the deep gas phase. We estimated the CO_2 total fluxes to 1.2 t d^{-1} , which corresponds to a vapor flux of 100 t d^{-1} . By multiplying the rate of vapor and the latent heat of water evaporation at a given temperature, we obtain a heat flux of 3.1 MW . Two additional processes of heat transfer close the surface exist: (1) the heat lost through the cooling of condensed steam at an ambient temperature and (2) the heat carried by the CO_2 gas after steam has condensed. Considering all these mechanisms of heat transfer, we obtain a total heat flux of 4.3 MW .

Considering a deep fluid temperature of 250°C (calculated using Na-K geothermometer), the corresponding advective heat transport from the deep reservoirs that feed these springs may be estimated at 26 MW . However, the total chloride output measured in the main

drainage (Coatán river) is four times higher ($\sim 59 \text{ g s}^{-1}$) than the measured Cl output of thermal springs. This disbalance suggests that other, undiscovered, thermal springs exist in the area and that the natural heat output through thermal springs at Tacaná is significantly higher and depends on the Cl content and temperatures of the unknown thermal water discharges. If chloride concentration in these unknown springs does not exceed 540 mg L^{-1} (the highest analyzed Cl in Tacaná springs) and the discharge temperature is 50°C , then the natural heat output can be estimated at least at 22 MW and the corresponding advective heat transport to $\sim 100 \text{ MW}$.

In addition to the geochemical study and estimation of geothermal potential, we investigated the hydrothermal system through numerical modeling with the geothermal simulator TOUGH2. Several simulations with different parameters, such as permeability, reservoir overpressure, temperature y CO_2 molar ratio, were realized with the aimed to infer a consistent conceptual model with features comparable with data.

According to the conceptual model in agreement with observed data, different rock domains characterize the hydrothermal system of Tacaná: (1) A low-permeability (10^{-18} m^2) basement composed of granite and granodiorite and heated by conduction; (2) a volcanic layer with a permeability of 10^{-14} m^2 that actuates as the hydrothermal reservoir; and (3) a high-permeability ($5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$) channel placed under the San Antonio dome to represent the feeding system of fumaroles. The hydrothermal system is fed by an input of hot fluid (250°C) composed in a large amount of meteoric water and, in smaller quantities, of 5 mol% of CO_2 . Also, a salinity of 8 g L^{-1} characterizes this fluid. The injection of the hot fluid is driven by a reservoir overpressure of 40% over the hydrostatic pressure.

To date, Guatemala springs are unknown. However, we simulated fluid discharges into the Guatemalan flank of the volcano. If our result becomes confirmed, it will be necessary to re-evaluate the geothermal potential because the total chloride flux would be higher.

PARTE 1

GEOQUÍMICA Y POTENCIAL

GEOTÉRMICO

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO.....	1-1
1.2 GENERALIDADES SOBRE LOS RECURSOS GEOTÉRMICOS Y LOS SISTEMAS VOLCÁNICO-HIDROTERMALES.....	1-2
1.3 CONTEXTO TECTÓNICO Y GEOLOGÍA DEL VOLCÁN TACANÁ	1-13
1.4 HISTORIAS ERUPTIVAS	1-17
1.5 MANIFESTACIONES HIDROTERMALES	1-18
1.6 ESTUDIOS GEOQUÍMICOS PREVIOS.....	1-20

1.1 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO

El objetivo principal de la primera parte de la tesis es la estimación del potencial geotérmico del sistema hidrotermal del volcán Tacaná por medio del método de “inventario de cloro” (Fournier, 1989; Ingebritsen et al., 2001; Taran & Peiffer, 2009) y de las mediciones de flujo de CO₂ con cámara de acumulación (Chiodini et al., 2000).

Dado que el volcán Tacaná se ubica en una zona de alta población, es también primordial seguir con el monitoreo geoquímico, por lo cual se plantea el segundo objetivo de la tesis. El monitoreo geoquímico se basa en la hipótesis de que el sistema hidrotermal actúa como un condensador del calor magmático y de gases volcánicos. Generando cambios en las actividades del volcán, cambios que se detectan en superficie a través de las varias manifestaciones hidrotermales: fumarolas, manantiales termales, entre otros.

Para cumplir con los objetivos de esta primera parte, se realizaron muestreos de las aguas termales y gases, se midieron flujos difusos de CO₂ en el suelo y se midieron los flujos de agua de ríos y arroyos. La parte analítica consistió en: a) análisis de gases utilizando cromatografía de gases, b) análisis de agua mediante cromatografía de iones, absorción

atómica y vía húmeda, c) análisis de isotopos estables (deuterio, oxígeno-18, carbono-13) mediante espectrómetros de masa y equipo infrarrojo (Picarro), por último, d) cálculos de flujos de calor y masa utilizando el método de “inventario de cloro” (Fournier, 1989; Ingebritsen et al., 2001; Taran & Peiffer, 2009).

Con los datos de la primera parte, se realizó un modelo numérico del sistema hidrotermal del Tacaná, el cual representa el segundo objetivo principal de la tesis. Se utilizó el código numérico TOUGH2 para definir los flujos de masa y de energía que ocurren adentro del sistema.

El presente estudio se dividió en dos partes:

- La primera parte está dedicada a la geoquímica de los manantiales, fumarolas y la estimación del potencial geotérmico del sistema volcánico-hidrotermal del Tacaná.
- La segunda parte está dedicada a la modelación numérica del sistema volcánico-hidrotermal por medio del código TOUGH2/ECO2N.

1.2 GENERALIDADES SOBRE LOS RECURSOS GEOTÉRMICOS Y LOS SISTEMAS VOLCÁNICO-HIDROTERMALES

Los *recursos geotérmicos* constituyen la parte del calor interna de la Tierra que puede ser recuperado y aprovechado por el hombre. Los sistemas geotérmicos clásicos se localizan en áreas donde se observa un gradiente geotérmico más alto que el promedio (33°C/km) y una roca bastante permeable para que se desarrolle la convección de fluido. Por lo tanto, se encuentran generalmente entre los límites de placas tectónicas, pero también en áreas con estructuras geológicas particulares. Sin embargo, hoy en día, existen sistemas geotérmicos mejorados que consisten en rocas impermeables y calientes.

Un *sistema volcánico-hidrotermal* es un tipo de sistema geotérmico donde el calor liberado por el cuerpo magmático asciende hasta la superficie por movimiento de convección, involucrando agua meteórica mezclada con fluidos magmáticos. Un sistema volcánico-hidrotermal está compuesto de: (1) fuente de calor (cuerpo magmático), (2) reservorio de fluidos termales, (3) área de recarga de agua meteórica y/o de agua marina

y (4) área de descarga en la superficie con varios tipos de manifestaciones. Los sistemas hidrotermales están clasificados como:

- Dominados por agua (Wairakei, Nueva-Zelandia; Mutnovsky, Rusia; Miravalles, Costa Rica; Cerro Prieto, Los Azufres y Los Humeros, México) y,
- Dominados por vapor (Larderello, Italia; The Geysers, California, USA).

Entender la estructura de un sistema hidrotermal es esencial para la exploración geotérmica y el estudio químico de la composición de los manantiales nos permite tener información sobre las interacciones agua-gas-roca que ocurren en profundidad y sobre la estructura hidrológica del sistema hidrotermal. Por lo tanto, es importante describir los diferentes procesos que determinan la composición química de las aguas termales, primero, tomando como base la concentración en aniones y después, en cationes.

ANIONES

Los cloruros, sulfatos y bicarbonatos son los tres aniones principales de los sistemas hidrotermales, cada uno, generalmente, tiene como fuente de origen en los gases magmáticos (Giggenbach, 1997). De la misma manera, la presencia de evaporitas o calizas en la roca encajonante puede generar altas concentraciones en sulfatos y carbonatos, respectivamente. Los gases magmáticos juegan un papel muy importante en los volcanes activos (Symonds et al., 2001) y su absorción por aguas meteóricas subterráneas resulta en una solución muy acida, oxidante y con una proporción SO_4/Cl cerca de la de los gases magmáticos. En condiciones acidas ($pH < 5$) la concentración de los bicarbonatos es igual a cero porque la disociación del $CO_{2(aq)}$ ($CO_{2(g)} + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$) no se lleva a cabo.

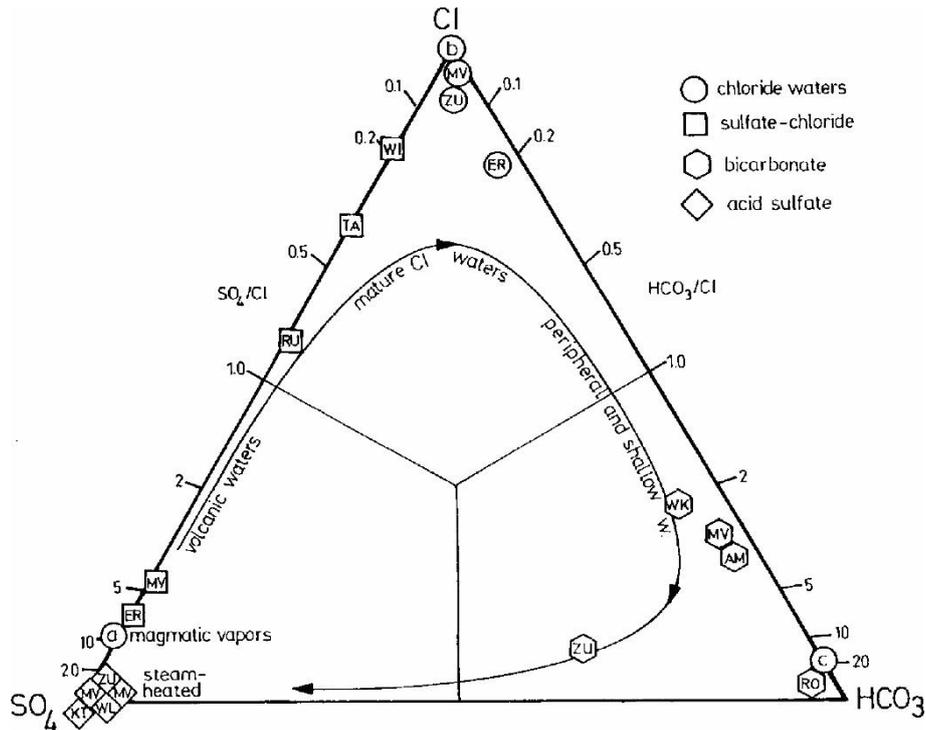
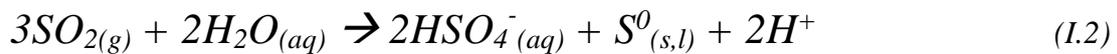
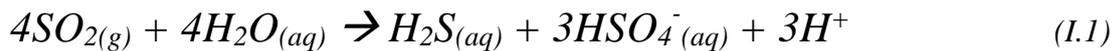


Figura I.1. Concentraciones relativas en Cl, SO₄ y HCO₃ de los fluidos volcánicos y geotérmicos de diferentes lugares, en mg/kg. ER: Nevado del Ruiz, MV: Miravalles, RU : Ruapehu, TA: Tamagawa, WI: White Island, AP: Alto Peak, MH: Mahagnao, WR: Wairakei, ZU: Zunil, AM: Amatitlan, RO: Rotorua, WK: Waikite, KT: Ketetahi, hale Island y SW: Seawater (Giggenbach, 1997).

El SO₂ se desproporciona según las reacciones (Ec. I.1), (Ec. I.2) (Taran et al., 1996; Giggenbach, 1997; Kusakabe et al., 2000):



generando aguas de tipo ácido-sulfatado-cloruro (ASC). El cociente SO₄/Cl representado por el punto (a) en la figura I.1 corresponde a una composición teórica obtenida a partir de la transformación del azufre total contenido adentro de un magma andesítico.

Las dos muestras cerca del punto (a) son fluidos de tipo ASC que se encuentran en el volcán Nevado del Ruiz, Colombia (Giggenbach et al., 1990) y del volcán Miravalles, Costa Rica (Giggenbach & Soto, 1992). Los otros tres fluidos ASC tienen un cociente SO₄/Cl más bajo, sugiriendo una precipitación de azufre como sulfuro (ej.: pirita), sulfato (ej.: anhidrita) o de azufre nativo. Esos tres minerales fueron observados entre otros en el

Mt. Ruapehu, gracias a la erupción de 1995-1996 que eyectó varios productos del sistema hidrotermal (Giggenbach & Glover, 1975; Christenson, 2000).

Los fluidos de tipo ASC ubicados a lo largo del eje SO_4/Cl se consideran como inmaduros y resultan de la absorción de los gases magmáticos en aguas meteóricas superficiales de temperatura baja (Giggenbach, 1997).

La disolución de la roca encajonante y la precipitación de especies azufradas resultan en la neutralización del fluido y en la disminución de su concentración en SO_4 . Así su composición se modifica y pasa del tipo ASC al tipo neutro-cloruro NC (punto b en la figura I.1). Este fluido tiene un pH casi neutro con una composición caracterizada por una alta concentración en Cl y Na-K. Se descarga en forma de manantiales en las partes bajas de los volcanes y se consideran como maduro cuando alcanza el equilibrio termodinámico con la roca encajonante y los minerales secundarios (Ellis y Mahon, 1977; Giggenbach, 1988).

A alta profundidad y alta presión, el CO_2 se encuentra en forma disuelta. Cuando el fluido llega a zonas más superficiales, ocurre una separación de fases debido a la disminución de presión. Cuando el vapor hidrotermal encuentra un acuífero superficial, se condensa y el CO_2 se disocia (Ec. I.3) generando fluidos de tipo neutro-bicarbonato (NB).



De la misma manera, si el vapor hidrotermal tiene una concentración significativa en H_2S , la oxidación de este gas va a generar fluidos de tipo ácido-sulfatado (AS) (Ec. I.4).



En resumen, se pueden distinguir cuatro tipos de fluidos hidrotermales: 1) fluidos de tipo ASC, 2) neutro-cloruro (NC), 3) neutros-bicarbonatos (NB) y 4) ácidos-sulfatados (AS). Por otra parte, información complementaria pueden ser obtenida por el otro grupo de elementos mayores en solución, los cationes (Giggenbach, 1997).

Solubilidad de la sílice

La solubilidad de los minerales varía según la presión y la temperatura. En la mayoría de las aguas naturales, las interacciones entre los iones en solución hacen que las interpretaciones se vuelvan complicadas. Sin embargo, la solubilidad del ácido silícico (H_4SiO_4^0) no es influenciada por los otros iones en solución debido a su carga nula y por lo anterior, se utiliza su concentración para determinar la temperatura de un fluido.

El geotermómetro de sílice (Ec. I.5) de Fournier & Rowe (1966) se basa en la solubilidad del cuarzo y es utilizado para estimar la temperatura de manantiales (Fournier, 1977).

$$t^{\circ}\text{C} = (1309 / (5,75 - \log[\text{SiO}_2])) - 273,1 \quad (\text{I.5})$$

Con la concentración de SiO_2 en mg L^{-1} .

Reacción de intercambio iónico

Las constantes de equilibrio en las reacciones de intercambio iónico y de alteración dependen de la temperatura y, por consiguiente, el cociente entre dos especies disueltas evoluciona con el cambio de temperatura (Ec. I.6). Muchos componentes y reacciones son útiles para la utilización de geotermómetros (Fournier, 1977; Giggenbach, 1988).

El geotermómetro Na/K (Ec. I.7) es ideal para los fluidos neutro-cloruros con temperatura superior a 180 °C. Sin embargo, la aplicación de ese termómetro en aguas ácidas es más arriesgado. De hecho, la lixiviación preferencial del Na con respecto al K y/o la presencia de minerales secundarios como la alunita que incorporan el K modifican el cociente Na/K, el cual proporciona temperaturas erróneas.



$$t^{\circ}\text{C} = (1390 / (1,75 - \log[\text{Na/K}])) - 273,1 \quad (\text{I.7})$$

Con concentraciones de Na y K en mg L^{-1} .

Giggenbach (1988) propuso el uso de dos geotermómetros, Na-K y K-Mg. Ese geotermómetro tiene dos subsistemas: (1) el sistema Na/K (Ec. I.6 y Ec. I.7) que tiene una cinética más lenta y por lo cual, preserva el equilibrio Na/K que se alcanza en profundidad; y (2) el sistema K/Mg (Ec. I.8 y Ec. I.9) que es más sensible a cambios de temperatura y que alcanza el equilibrio más rápido. Sin embargo, con este último sistema, varios fluidos ácidos presentaron un equilibrio fluido-roca debido a una coincidencia entre la composición de un fluido dominado por la disolución de la roca y la composición de un fluido al equilibrio con la roca. La combinación de esos dos geotermómetros permite eliminar los inconvenientes ocasionados cuando se utilizan de manera separada.



$$t^{\circ}\text{C} = (4400 / (14 - \log[\text{K}^2/\text{Mg}])) - 273,1 \quad (\text{I.9})$$

Con concentraciones de K y Mg en mg L^{-1} .

Este método consiste en trazar las isothermas de los sistemas Na-K y K-Mg, las intersecciones de estas isothermas corresponden a la composición del fluido en equilibrio con los minerales de los dos sistemas. En la figura I.3, se puede observar la aplicación del método a las aguas termales del Chichón. La composición de los manantiales “Red Waters” resulta de la disolución de la roca del Chichón (“El Chichon Rocks”), estas aguas son llamadas inmaduras. Los manantiales AC y SP se encuentran en el dominio de equilibrio parcial con la roca. No se observa manantiales en equilibrio total con la roca.

En resumen, existen dos extremos: “disolución de la roca” y “equilibrio agua/roca”. Todos los fluidos hidrotermales se ubican entre estos dos extremos más o menos cerca del extremo “aguas maduras” en función de sus niveles de neutralización (Giggenbach, 1997).

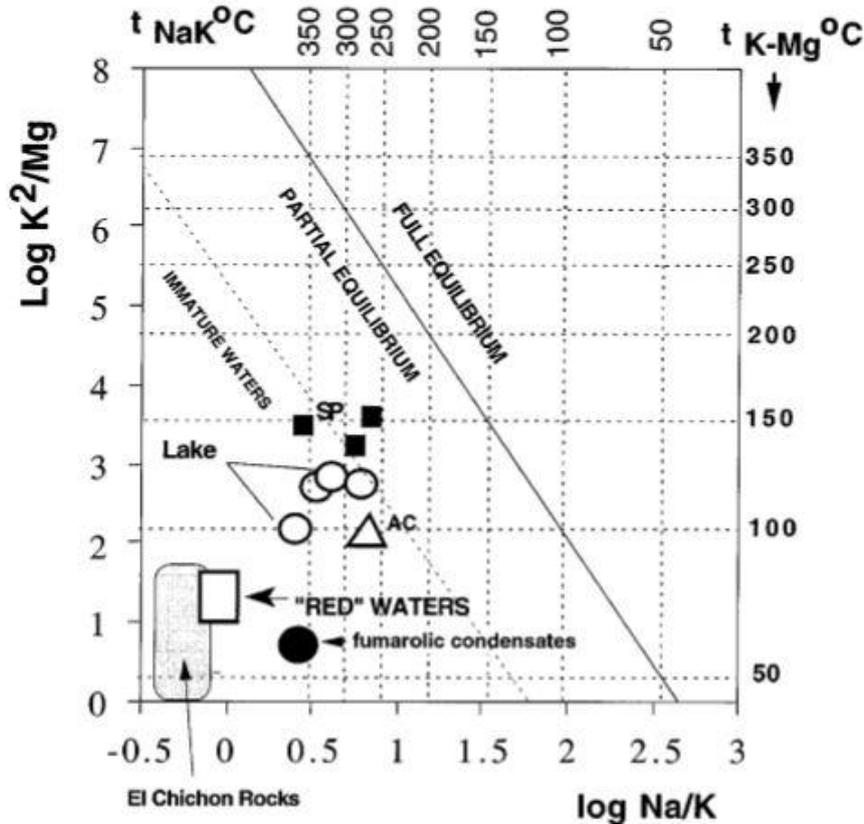


Figura I.3. Log K²/Mg vs log Na/K para las aguas del Chichón (Taran et al., 1998). La línea de equilibrio completo y los geotermómetros Na-K y K-Mg se determinaron de acuerdo con Giggenbach (1988).

El estudio químico de los isótopos en aguas y gases viene a completar la información obtenida por la geoquímica elemental de aguas y gases, permitiéndonos determinar la fuente de los gases y de aguas, y poner en evidencia varios procesos secundarios como la evaporación o la mezcla entre fluidos, entre otros.

Deuterio-¹⁸Oxígeno

Craig (1961) definió de manera general las variaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ y δD en las aguas meteóricas según la relación (Ec. I.11):

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10 \quad (I.11)$$

Esa relación lineal (llamada línea de aguas meteóricas LAM) resulta del fraccionamiento de los isótopos ¹⁸O y D en la fase condensada, dejando el vapor atmosférico cada vez más

empobrecido en isótopos pesados después de las precipitaciones. Ese empobrecimiento presenta una buena correlación con la altitud y la distancia respecto al océano (Fig. I. 4) y también con la latitud y longitud dado que depende de la temperatura del proceso de fraccionamiento isotópico.

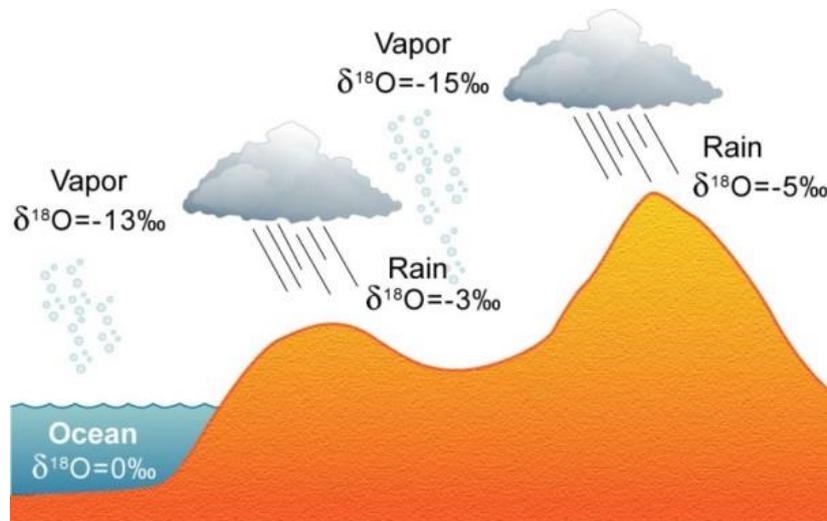


Figura I.4. Esquema de la correlación entre el empobrecimiento en isótopos pesados y la altitud y la distancia con respecto al nivel del mar.

La mayoría de los sistemas hidrotermales son alimentados por agua meteórica. Sin embargo, varios sistemas hidrotermales asociados a islas volcánicas son también alimentados en parte por agua marina ($\delta\text{D} = +10\text{‰}$ - $\delta^{18}\text{O} = +2\text{‰}$) (Vulcano (Cioni & D'Amore, 1984); Nysiros (Brombach et al., 2003); White Island (Giggenbach, 2003)). Una vez que el agua meteórica o marina se infiltra en el sistema hidrotermal, su firma isotópica se modifica por varios procesos secundarios conocidos:

- 1- *La interacción agua-roca:* Un intercambio isotópico con los silicatos y los carbonatos de la roca encajonante genera un desplazamiento positivo de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ con respecto a la línea de agua meteórica. La magnitud del desplazamiento depende de la cantidad de agua que reacciona con la roca, los valores isotópicos iniciales del agua y de la roca, la temperatura y también el tiempo de residencia del fluido en el sistema hidrotermal (Giggenbach, 1978). Se observó un desplazamiento negativo de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ relacionado a la formación de arcillas a baja temperatura (Taran & Rouwet, 2008). En contraste, los valores de δD no son afectados por la interacción agua-roca, debido a una concentración de hidrógeno muy baja en las rocas encajonantes.

- 2- *La separación de fases agua-vapor:* La separación de fases afecta los valores tanto de $\delta^{18}\text{O}$ como de δD . Las variaciones de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD dependen de la temperatura a la cual ocurre la separación de fases. El ^{18}O se concentra en el fluido a temperaturas debajo de $374\text{ }^\circ\text{C}$ y el fraccionamiento aumenta con la disminución de temperatura. El deuterio se comporta igual que el ^{18}O a temperatura debajo de $221\text{ }^\circ\text{C}$, pero a temperaturas más altas, D se concentra en la fase vapor (Truesdell et al., 1977). La evaporación de un fluido que ocurre generalmente en profundidades someras genera también un enriquecimiento de $\delta^{18}\text{O}$ y δD en el agua.
- 3- *La mezcla con fluidos profundos:* La mezcla del agua meteórica y/o marina con un fluido profundo afecta los valores isotópicos del fluido profundo. Varias líneas de mezcla entre un fluido magmático profundo y aguas superficiales se observan en muchos sistemas hidrotermales (Fig. I.5) (Giggenbach, 1992; Taran et al., 1996; entre otros).

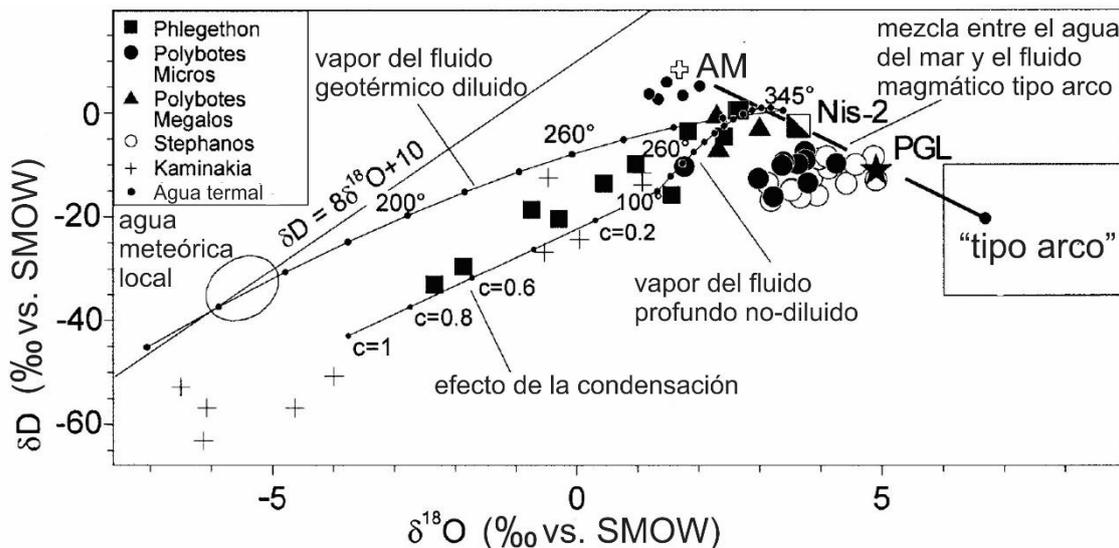


Figura I.5. Variación de δD y $\delta^{18}\text{O}$ de los gases, aguas termales y agua marina de Nisyros. Se nota la mezcla del fluido profundo “tipo-arco” y del agua del mar (AM), la composición isotópica del vapor formado por la ebullición del fluido geotérmico diluido y del fluido profundo no-diluido y el efecto de la separación de una fracción c de condensados (modificado de Brombach et al., 2003).

$\delta^{13}\text{C}$ del CO_2

El carbono tiene dos isótopos estables: el ^{12}C (98,89 %) y el ^{13}C (1,11 %). El cociente de estos dos isótopos varía según los diferentes compuestos carbonatados. Su desviación con respecto al estándar PDB (PeeDee Belemnite) está expresada en forma de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) = $[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1] \times 1000$.

El dióxido de carbono (CO_2) es el gas magmático más abundante en los ambientes volcánicos. Su origen en los MORB es bien conocido: el manto superior. En los arcos volcánicos, el CO_2 puede tener varias fuentes: el manto con un $\delta^{13}\text{C}$ de $6,5 \pm 2,5$ ‰ (Marty & Jambon, 1987), los sedimentos orgánicos con un $\delta^{13}\text{C}$ de < -20 ‰ (Hoefs, 1980) y las calizas marinas con un $\delta^{13}\text{C}$ de ~ 0 ‰ (Keith & Weber, 1964). Sin embargo, los isótopos de carbono no permiten siempre determinar las fuentes del CO_2 . De hecho, procesos de fraccionamiento por disolución y evaporación o mezclas de fuentes alteran la firma isotópica inicial. Por lo tanto, Sano y Marty (1995) propusieron una gráfica basada en la relación $\delta^{13}\text{C}$ y $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ (Fig I.5) para distinguir las diferentes fuentes y la proporción en la cual se encuentran. Se utilizó el cociente $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ dado que la solubilidad del CO_2 en el magma es comparable a la del He, y en consecuencia no se altera este cociente por procesos de fraccionamiento.

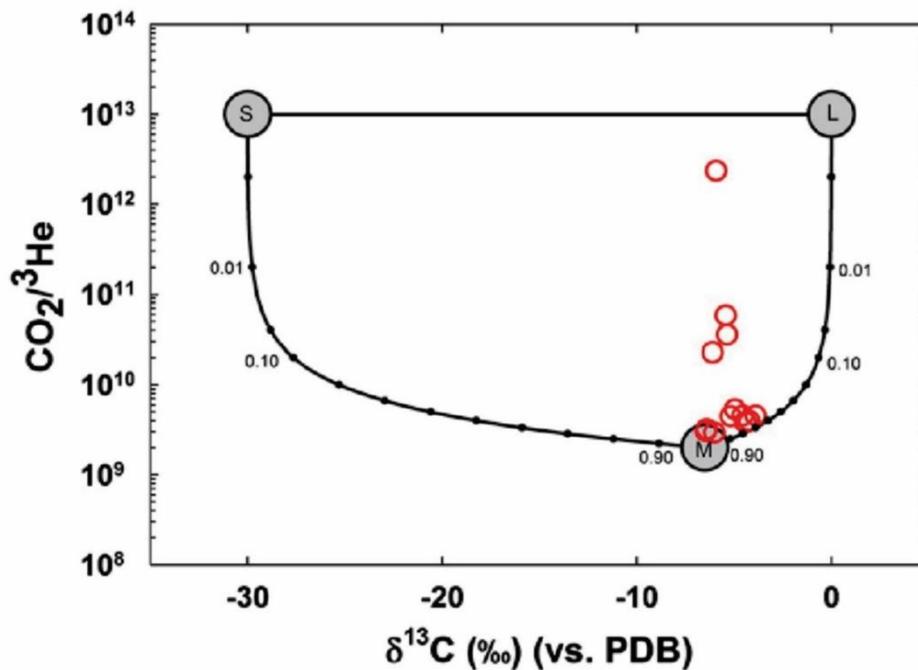


Figura I.5. Relación entre $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ y $\delta^{13}\text{C}$. S: sedimentos orgánicos, L: calizas marinas, M: MORB. Las líneas muestran la mezcla entre los diferentes “end-members” (Barry et al., 2013).

1.3 CONTEXTO TECTÓNICO Y GEOLOGÍA DEL VOLCÁN TACANÁ

El volcán Tacaná (~ 4,100 msnm, 15°08'N y 92°09'O) se ubica en la porción sur del estado de Chiapas, México y en el departamento de San Marcos en Guatemala. Compartido por los dos países, la cima delinea la frontera internacional.

Contexto tectónico

El Tacaná es el volcán ubicado más al noreste del arco volcánico centroamericano (AVC), el cual se origina por la subducción de la placa de Cocos por debajo de la placa del Caribe hacia N45°E, con una tasa media de 76 mm/año. AVC es paralelo a la fosa oceánica Mesoamericana y tiene una longitud de ~1,300 km desde la frontera de México-Guatemala hasta el centro de Costa Rica (Figura I.7-A). Cuenta con varios estratovolcanes compuestos por rocas calco-alcalinas con una edad del Eoceno al Reciente (Carr et al., 1982; Donnelly et al., 1990).

El Tacaná se sitúa en el sur del sistema de fallas de desplazamiento lateral izquierdo de Motagua-Polochic (Figura I.7-B) que corresponde al límite entre las placas continentales de Norteamérica y Caribe (Burkart, 1978).

Estratigrafía y geología estructural

La geología del volcán Tacaná fue estudiada a detalle por García-Palomo (2006) y Macías (2007). Estos autores lo describieron como un complejo formado por tres edificios principales, del más viejo al más joven: Chichuj (~3,800 msnm) al noreste, Tacaná (~4,100 msnm) como su cima central y San Antonio (~3,700 msnm) al suroeste del volcán, y de un domo de menor dimensión llamado el Plan de Las Ardillas (Figura I.8-B). El complejo se construyó en cuatro secuencias a partir del Pleistoceno y adentro de los restos de una caldera de 9 km de diámetro, llamada caldera de San Rafael (Figura I.8-C) que bordea la parte norte del volcán. Esta caldera se formó durante el Plioceno-Pleistoceno sobre un basamento metamórfico afectado por dos eventos intrusivos de rocas ígneas (granodiorita-granito), el primero evento a finales del Eoceno y el segundo a

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

inicios Mioceno (Figura I.8-A). El basamento es también afectado por tres importantes sistemas de fallas; el más viejo se sitúa al oeste del complejo con fracturas y fallas en dirección NO-SE. El segundo sistema está alineado con el complejo volcánico y tiene una dirección NE-SO. El sistema más joven corta transversalmente a los otros dos. El sistema NE-SO es el más importante porque delimite una fosa tectónica, llamada graben de Tacaná, dentro del cual se encuentra el complejo volcánico (Figura I.9-A y -B). La caldera de San Rafael no está afectada por fallas NE-SO mientras que las rocas de los cuatros edificios principales del volcán sí. Por lo cual, esta fosa fue activada antes de la construcción del domo Chichuj. Este hecho indica que la evolución del complejo volcánico fue controlada por el graben. El alineamiento de los cuatros domos Chichuj, Tacaná, Plan de las Ardillas y San Antonio tienen con una dirección preferencial N65°E que confirma esa hipótesis (Burkart & Self, 1985; García-Palomo et al., 2006).

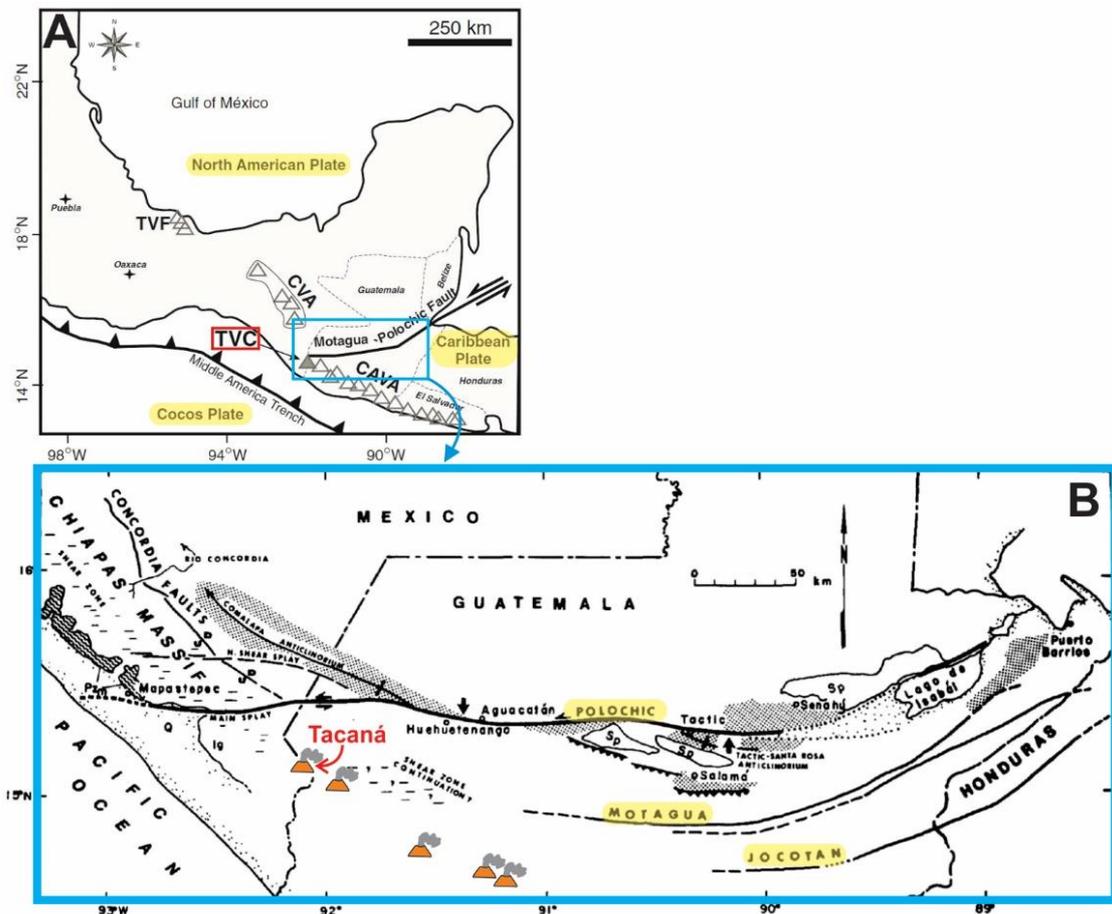


Figura I.7. A) Ubicación del Complejo Volcánico Tacaná (TVC) en el Arco Volcánico Centroamericano (CAVA). TVF, Campo Volcánico Los Tuxtlas; CVA, Arco Volcánico Chiapanec y el sistema de fallas transformantes Motagua-Polochic son también indicados (Modificado de Arce et al., 2012); B) Detalle del sistema de fallas de Motagua-Polochic. La falla Polochic pasa al N del Tacaná mientras que las fallas Motagua y Jocotan no se siguen al oeste de Guatemala (modificado de Burkart, 1978).

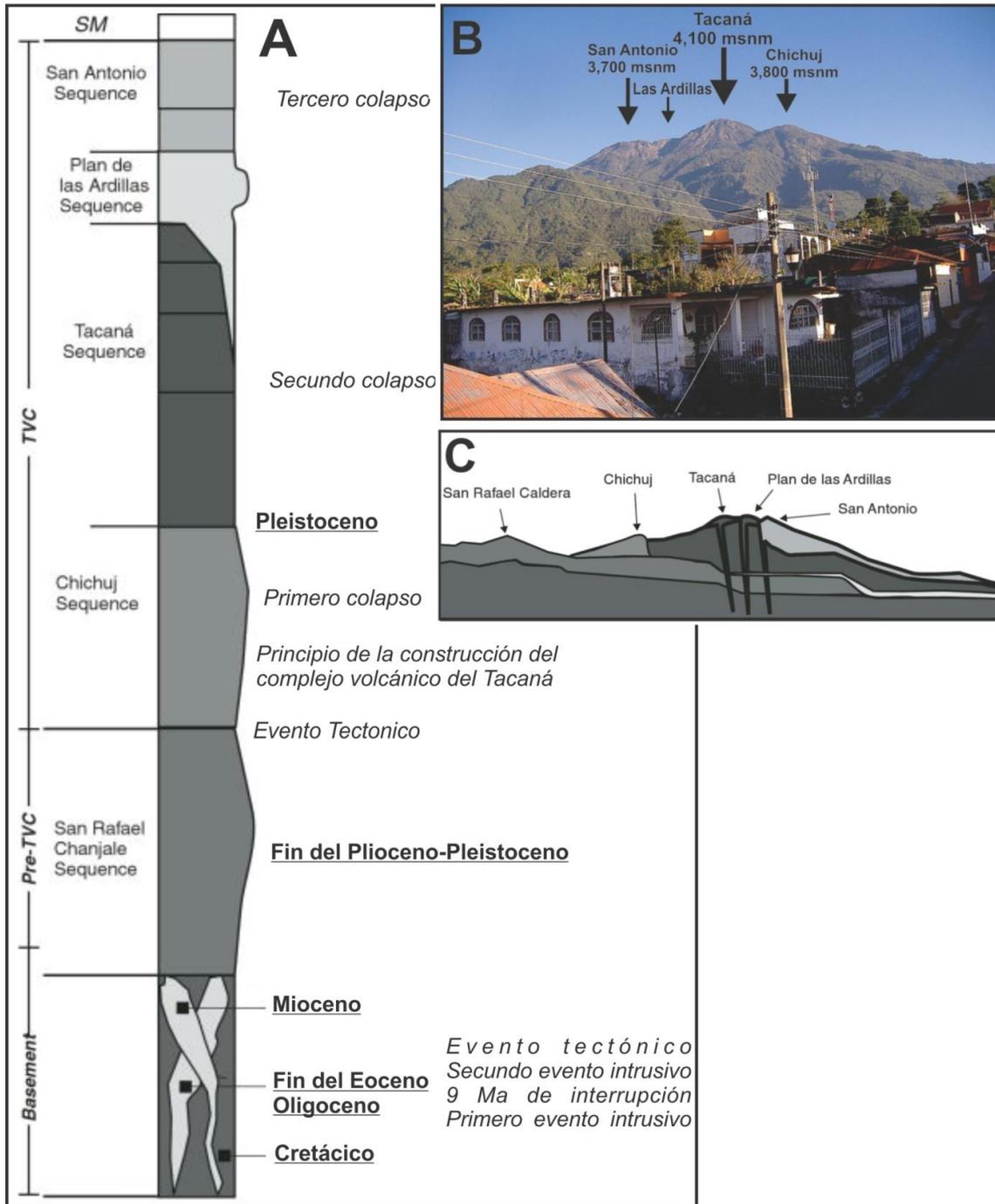


Figura 1.8. A) Columna estratigráfica de la zona del Tacaná mostrando el basamento, el Pre-complejo volcánico del Tacaná y las rocas del complejo volcánico del Tacaná (modificado de García-Palomo et al., 2006); B) Foto desde Unión Juárez, al sur del volcán Tacaná, mostrando los tres domos principales del Complejo Volcánico del Tacaná, de suroeste a noreste: el domo San Antonio, el domo central de Tacaná, y el domo Chichuj. Además la estructura menor de Las Ardillas (Foto: http://www.geographic.org/photos/volcanoes/volcano_photos_276.html); C) Corte transversal mostrando las características geomorfológicas del complejo volcánico del Tacaná (modificado de García-Palomo et al., 2006)

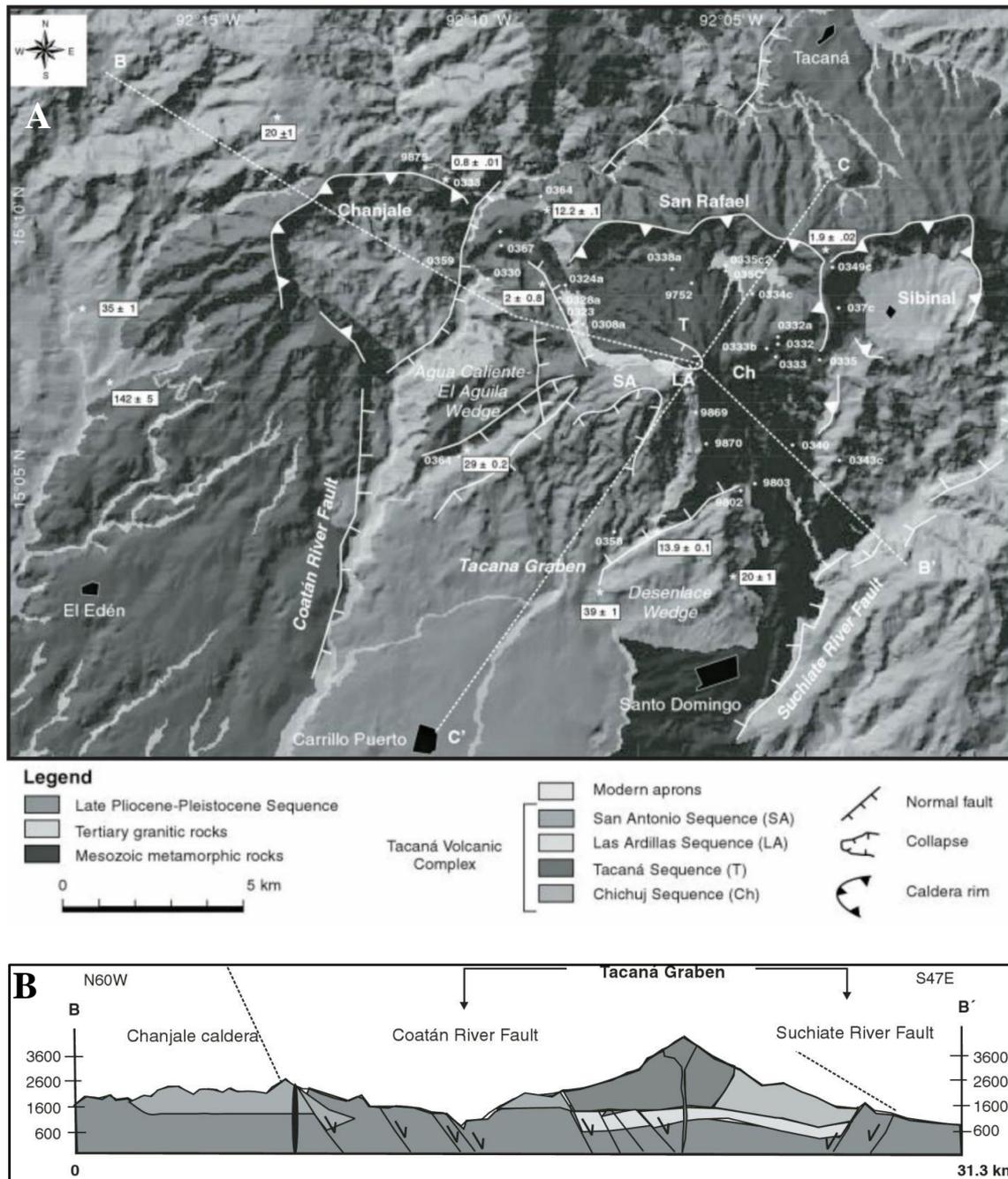


Figura I.9. A) Mapa geológica del Tacaná mostrando las diferentes unidades litológicas datados por radiometría (edad en Ma); B) Sección vertical del graben de Tacaná (García-Palomo et al., 2006).

1.4 HISTORIAS ERUPTIVAS

El complejo volcánico de Tacaná inició su formación hace más de 150 mil años en el volcán Chichuj posteriormente la actividad se instauró al suroeste en el volcán Tacaná hace unos 50 mil años (Macías, 2007; Arce et al., 2012). La actividad del Tacaná ha sido intensa desde el Pleistoceno tardío con al menos 10 erupciones explosivas ocurridas hace 40,000, 32,000, 30,000, 28,000, <26,000, 16,000, 10,000, 7,500, 6,500, 1,950 años AP (Mora et al., 2004; García-Palomo et al., 2006).

La erupción de hace ~16,000 años, que ocasiono el colapso del flanco NO del volcán Tacaná, fue provocado por la extrusión de un domo de lava andesítica y fue controlado por el sistema de fallas NE-SO, el cual delimita el graben del Tacaná. El colapso resultó en un depósito de avalancha de escombros canalizada por el río San Rafael y seguido por un flujo de bloques y cenizas (Macías et al., 2010). Este depósito aflora muy cerca del pueblo de Agua Caliente. Esta erupción es muy importante porque dejó un cráter en forma de herradura que fue rellenado posteriormente por lavas y domos y que controló la actividad subsecuente del Tacaná concentrada en la cicatriz del colapso.

Estudios previos consideraban el Complejo Volcánico del Tacaná principalmente como un generador de flujo de bloques y cenizas (Espíndola et al., 1989; Macías et al., 2000; Mora et al., 2004). Mercado y Rose (1992) fueron los primeros en estudiar los depósitos de pómez de caída. Arce et al. (2012) describió con más detalles la erupción Pliniana de hace 23,540 años y sus depósitos de pómez que se encuentran cerca del pueblo de Sibinal en Guatemala. Esta erupción ha sido dividida en dos fases: 1) una fase subpliniana que generó una columna eruptiva de 19 km de altura y 1 km³ de magma; y 2) una fase Pliniana que generó una columna eruptiva de 22 km de altura y 1,7 km³.

La última gran erupción del Complejo Volcánico del Tacaná ocurrió en el volcán San Antonio, la estructura más joven del complejo, hace aproximadamente 1950 años AP. Esa erupción Peléana produjo una serie de flujos de bloques y cenizas cubriendo un área de 25 km² y depositando al menos un volumen de 0,12 km³, muy cerca del pueblo de Mixcun (Macías et al., 2000).

La actividad histórica del complejo volcánico del Tacaná ha tenido lugar en los domos del Tacaná y San Antonio, lo que sugiere una migración de la actividad volcánica desde

el noreste hacia el suroeste. Las últimas erupciones (explosiones freáticas) ocurrieron en el domo de San Antonio durante 1855, 1878, 1903, 1949 y 1986 (Macías et al., 2000).

1.5 MANIFESTACIONES HIDROTERMALES

Existen emisiones de gases en forma de fumarolas en las partes altas del Tacaná. El primer campo fumarólico, ubicado en el flanco NO del volcán aparece a una altitud de 3600 msnm fuera del cráter de la cumbre y se origina por la explosión freática del 8 mayo de 1986. Esta explosión generó dos cráteres explosivos de diámetro pequeño en los cuales se concentra la actividad fumarólica. El otro campo fumarólico se sitúa al pie del domo San Antonio, a una altitud de 3500 msnm en donde las emisiones se manifiestan en forma de fumarolas dispersas de baja temperatura, baja presión y contaminadas con aire (Rouwet., 2006) (Fotos I.1G/H).

En la actualidad se conocen dos zonas de manantiales: a) la primera zona se ubica en la parte NO del volcán cerca del poblado de Agua Caliente que cuenta con siete manantiales termales con un pH casi neutro (Toquían, Agua Caliente, Agua Tibia, Barillas, Orlando, Zarco y Zacarías) los cuales confluyen hacia el Río Coatán. La posición geográfica de estos siete manantiales coincide con la orientación NO del escarpe producido por el colapso del Tacaná y el depósito de avalancha de escombros altamente permeable (García-Palomo et al., 2006). b) La segunda zona (manantial La Calera) se sitúa al sur del volcán también entre el edificio volcánico y el basamento. Las aguas de La Calera descargan hacia el río Cahoacán, éstas liberan gas en forma de burbujas (Rouwet, 2006) (Fotos I.1A-F).



Fotografías I.1. A. Manantial “Agua Caliente”; B. manantial “Las Barillas”; C. manantial “Manantial Nuevo”; D. manantial “La Calera”; E. Río Coatán; F. manantial “Zarco”; G. y H. campo fumarólico “San Antonio”.

1.6 ESTUDIOS GEOQUÍMICOS PREVIOS

Ya se han realizado varios estudios geoquímicos sobre el sistema hidrotermal del volcán Tacaná por Medina-Martínez (1985), De La Cruz-Reyna et al. (1989), Armienta y De La Cruz Reyna (1995), Rouwet (2006), Rouwet et al. (2009). De la misma manera la Comisión Federal de Electricidad (CFE) había empezado una serie de estudios para evaluar el potencial geotérmico. Sin embargo, sus estudios fueron interrumpidos por la erupción freática de 1986 (García-Palomo et al., 2006; Macías, 2007).

Medina (1985) mostró que los manantiales son de tipo ácido-sulfato e indicó la presencia de fumarolas localizadas a 3200 y 3600 msnm al S-SO de la cima, con una temperatura de 82 y 94 °C.

De La Cruz- Reyna et al. (1989) analizaron las fluctuaciones químicas precursoras a la erupción freática del 1986 y propusieron el primer modelo de un acuífero geotérmico estratificado para el volcán Tacaná.

Armienta y De La Cruz Reyna (1995) observaron un aumento de las concentraciones en SO_4^{2-} , en HCO_3^- y también B y Mg antes del evento explosivo de 8 mayo de 1986 sucedido por un periodo de sismos.

Martini (1996) mostró por medio de la composición de las fumarolas que la explosión freática de mayo de 1986 se originó en la interacción entre el acuífero superficial y un nuevo pulso de gases magmáticos que generó una gran cantidad de vapor.

Rouwet (2006) y Rouwet et al. (2009) concluyó que el volcán Tacaná contiene un sistema hidrotermal activo, con una temperatura de profundidad mayor a 200 °C, caracterizado por una actividad fumarólica reactivada por la explosión freática del 8 mayo de 1986 ubicada a una altitud de 3600 msnm y con temperaturas de ebullición cercanas a 89 °C. La composición química de las fumarolas indica que existe una fuerte contaminación por aire atmosférico. Sin embargo, la alta concentración de $\text{CO}_2(\text{g})$ y la composición isotópica muestran una contribución magmática. Se caracteriza también por la presencia de manantiales termales al pie del volcán (1500–2000 msnm). En la parte NO del edificio volcánico se encuentran siete manantiales termales, lo que coincide con la orientación del escarpe NO producido por el colapso del volcán, y que tienen una composición química de tipo $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$, una temperatura entre 29-63 °C y un pH casi neutro (pH~6). Esos siete manantiales están divididos en dos grupos: el grupo 1, manantiales de alta

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

temperatura (44-63 °C) con STD >2760 mg/l y el grupo 2, manantiales de temperatura intermedia (30-45 °C) con STD <1275 mg/l. Al sur del volcán hay otro grupo de manantiales termales el cual es caracterizado por un pH más ácido (pH<6) y una composición química de tipo SO₄-HCO₃. Algunos manantiales termales presentan gases burbujeantes cuya composición es rica en CO₂(g). El volcán contiene también dos lagos de agua meteórica a altitudes cercas a los 3900 msnm.

Capítulo 2. METODOLOGÍA

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 MÉTODOS DE CAMPO.....	2-22
2.1.1 MUESTREO DE AGUAS	2-22
2.1.2 MUESTREOS DE GASES	2-23
2.1.3 MUESTREOS DE FLUJOS DIFUSOS DE CO ₂	2-23
2.1.4 MEDICIONES DE CAUDALES	2-24
2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	2-25
2.2.1 CROMATOGRAFÍA IÓNICA	2-25
2.2.2 COLORIMETRÍA	2-25
2.2.3 ALCALINIDAD	2-26
2.2.4 ELEMENTOS TRAZA	2-26
2.2.5 ISÓTOPOS DE OXÍGENO ($\Delta^{18}O$) E HIDRÓGENO (ΔD).....	2-27
2.2.6 ISÓTOPOS DE ESTRONCIO ($^{87}Sr/^{86}Sr$)	2-27
2.2.7 GASES.....	2-28

2.1 MÉTODOS DE CAMPO

2.1.1 Muestreo de aguas

Las muestras de agua del Tacaná fueron filtradas con filtros *MILLIPORE* de 0.45 μ m y almacenadas en botellas de plástico de 250ml. Se añadió ácido HNO₃ ultrapuro al 2% a las muestras destinadas al análisis de cationes para evitar la precipitación. Simultáneamente al muestreo, se midieron temperatura ($\pm 0.1^{\circ}C$), conductividad ($\pm 2\%$) y pH (0.05 unidad) con un multímetro *Orion*. El aparato se calibró con estándares de pH 2, 4 y 7 y una solución de NaCl con conductividad de 1400 μ S/cm.

2.1.2 Muestras de gases

El muestreo de los gases burbujeantes se realizó con ampollas Giggenbach y con frascos pequeños de 15 ml. El muestreo implica utilizar un embudo a la salida de los gases burbujeantes, dicho embudo está conectado a una manguera cerrada en su extremidad con una pinza para no tener contaminación por aire. Se llena de agua el embudo y la manguera y se espera que el gas se acumule en el embudo y expulse el agua contenida en la manguera. Una vez lleno el sistema con gas, se conecta la manguera a una ampolla Giggenbach o un frasco pequeño.

La ampolla Giggenbach es un frasco de vidrio de 250-300ml con una o dos salidas y una llave. En el presente trabajo, se utilizaron ampollas con dos salidas. Antes del muestreo, se llena con 40 ml de una solución NaOH de 4N. Seguido, se hace el vacío utilizando una bomba y posteriormente se obtiene el peso de la ampolla. Durante el muestreo, para evitar cualquier contaminación con aire, se llenan las dos salidas con agua. Se tapa una de las salidas con una tapa de hule y la otra se conecta a la manguera. Se abre la llave para dejar pasar el gas burbujeante. Los gases ácidos (CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl , HF) se absorben en la solución NaOH mientras los gases permanentes (N_2 , O_2 , H_2 , CO , CH_4 , Ar , He , Ne) van a llenar el vacío. Este método de muestreo permite separar los gases ácidos de los inertes y, por lo tanto, facilitar el análisis de la composición isotópica del metano y de gases nobles.

Los frascos pequeños de 15ml se llenan de agua antes del muestreo y se conectan a la manguera bajo el agua. Este método permite el muestreo de gases secos y el análisis de isótopos estables.

2.1.3 Mediciones de flujos difusos de CO_2

Se midió el flujo difuso de CO_2 según el método de la cámara de acumulación (Chiodini et al., 1998). Se utilizó una cámara de marca 'West Systems' acoplado a un sensor infrarrojo no dispersivo de CO_2 de marca LICOR LI-800. Después, se calculó el flujo total de CO_2 utilizando la simulación secuencial gaussiana y el análisis gráfico estadístico (Sinclair, 1974; Chiodini et al., 1998, 2001; Deutsch & Journel, 1998; Cardellini et al., 2003), la cual permite diferenciar los diferentes procesos de desgasificación del CO_2 .

2.1.4 Mediciones de caudales

El caudal de los ríos del Tacaná fue medido utilizando un medidor de marca *FP101 Global Flow Probe*. Se realizaron las mediciones y los cálculos según el método de Rantz (1982). Se realizaron secciones a cada río utilizando perfiles verticales separados por 20 cm. En cada perfil, se realizó una medición de caudal todos los 10 cm (Fig. II.1). Se calculó el caudal total del río multiplicando el área de cada sección por su velocidad promedio (V_1, V_2, V_3, \dots).

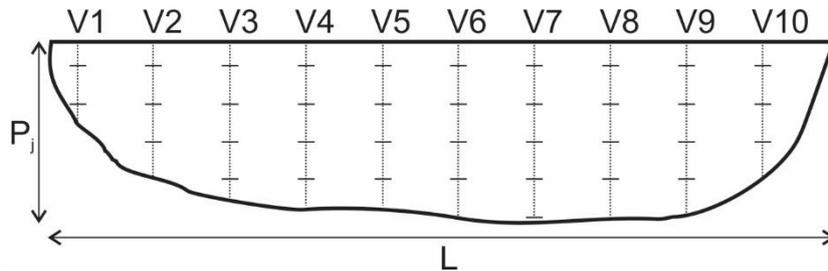


Figura II.1. Sección típica de mediciones de flujos de un río de ancho L , profundidad P , con 10 perfiles verticales V divididos entre 2 y 5 puntos de mediciones.



Fotografía II.1. Medición del flujo de agua del río Agua Caliente (abril, 2013).

2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.2.1 Cromatografía iónica

El análisis de elementos mayores en las aguas del Tacaná se realizó por el método de cromatografía líquida en el laboratorio de vulcanología del IGF-UNAM. Se utilizó cromatógrafo *Metrohm 761 Compact IC* equipado con una columna *Metrohm Asup-5* para aniones (Cl, SO₄, F), y con una columna *Metrohm METROSEP C4 100* para cationes (Na, K, Ca, Mg). Se utilizó un eluente de 4.8 mmol/L de Na₂CO₃ + 1.5 mmol/L de NaHCO₃ para los aniones y un eluente 1.7mM de ácido nítrico + 0.7 mmol/L de ácido dipicolínico para cationes. Para el análisis se consideró un error menor al 7%.

2.2.2 Colorimetría

El análisis de boro y sílice se llevó a cabo en un colorímetro Hach DR/890, en el laboratorio de vulcanología (Cromatografía de gases y líquidos).

El método de sílice nos dice, que el molibdato de amonio aproximadamente a pH 1.2, reacciona con sílice y fosfatos presentes formando heteropoliácidos. El ácido oxálico destruye el ácido molibdofosfórico, pero no el ácido molibdosilícico (Ec. II.1).



La intensidad del color amarillo formado es proporcional a la concentración de sílice reactiva al molibdato de amonio, la cual se mide en un colorímetro Hach a longitud de onda de 410 nm (StandarMethods, 2005). Adicionalmente a la técnica del StandarMethods, se hace una previa digestión alcalina para descomponer la sílice polimérica (Pang & Armansson, 2006) y analizar sílice total.

El análisis de boro se basa en el método del ácido carmínico, (Standard Methods, 1989) con un error del $\pm 5\%$. El error sobre la sílice es igualmente de $\pm 5\%$.

Este método se basa en la formación de un complejo colorido entre el ácido carmínico y el boro. El complejo formado después es cuantificado en un colorímetro Hach a 610 nm.

2.2.3 Alcalinidad

La alcalinidad corresponde a la concentración total de bases que reaccionan con ácido fuerte (HCl). En el caso de las aguas del Tacaná, se considera que la alcalinidad corresponde a las concentraciones en HCO_3^- y CO_3^- y se midió por titulación con una solución de HCl de 0.1M (error < 5%; Standard Methods, 2005).

2.2.4 Elementos traza

El análisis de elementos traza en las aguas del Tacaná se llevó a cabo en el laboratorio de química ultra pura del IG-UNAM (Dr. Juan Pablo Bernal Uruchurtu, M.C. Elena Lounejeva) en un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente modelo *Agilent 7500ce*.

El análisis se realizó con la cámara de nebulización tipo Scott para los elementos de concentración > 0,1 ng/l.

El control de calidad de los resultados consistió en duplicar el análisis en alícuotas de muestra diluida 10 veces para los elementos en concentración > 1ppm y en alícuotas pre-concentradas unas 5-10 veces mediante evaporación parcial para los elementos en concentración cercana a los límites de detección.

Los posibles efectos de la deriva instrumental y de matriz durante el análisis fueron controlados utilizando un estándar interno con Indio (In) y Renio (Re) en concentración de 15 ng/ml, introducido al equipo en paralelo con todas las soluciones analizadas, de acuerdo al procedimiento analítico modificado de Eggins et al. (1997).

Las curvas de calibración (entre 0.001 ng/g y 5mg/L con coeficiente de correlación entre 0.98 y 0.999) fueron establecidas con estándares internacionales de rocas volcánicas naturales (BHVO-1, GSR-2, RGM-1) diluidas hasta 8,000 veces y estándares acuosos certificados (SPEX).

Con fines de asegurar la calidad, las muestras se analizaron en paralelo con los materiales de referencia NIST-SRM 1640, SERMIN1, VIDAC18 (Santos et al., 2008), SC REE-1 y PP REE-1 (Verplanck et al., 2001), certificando una precisión de $\pm 5\%$ evaluada como coeficiente de variabilidad en réplicas del estándar intercalado entre las muestras y $\pm 2-25\%$ de diferencia entre el valor de referencia y el promedio del resultado del análisis.

Los límites de detección se evaluaron en varias réplicas de agua desionizada (MiliQ, 18.2 Mega Oms) con 2% v/v de ácido nítrico triple destilado.

2.2.5 Isótopos de oxígeno ($\delta^{18}O$) e hidrógeno (δD)

Los isótopos de oxígeno ($\delta^{18}O$) e hidrógeno (δD) en agua se midieron con el espectrómetro de masas *Finnigan MAT 253* del IG-UNAM (M.C. Edith Cienfuegos Alvarado, M.C. Pedro Morales Puente). Con fines de asegurar la calidad de los resultados, se realizaron duplicados de los análisis para cada una de las muestras. Los datos isotópicos están expresados en forma de $\delta^{18}O$ y δD (‰) que corresponden a las relaciones (Ec. II.2 y II.3):

$$\delta^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{muestra} - (^{18}O/^{16}O)_{SMOW}}{(^{18}O/^{16}O)_{SMOW}} \times 1000\text{‰} \quad (II.2)$$

$$\delta D = \frac{(D/H)_{muestra} - (D/H)_{SMOW}}{(D/H)_{SMOW}} \times 1000\text{‰} \quad (II.3)$$

Donde SMOW es el estándar usado para las aguas ('*Standard Mean Ocean Water*'). El error máximo estimado para $\delta^{18}O$ es de 1‰ y para δD de 0.1‰.

2.2.6 Isótopos de estroncio ($^{87}Sr/^{86}Sr$)

Según las concentraciones estimadas de Sr en las aguas de Tacaná, se evaporaron de 1 a 15 ml de muestras. El remanente de ese proceso se disolvió con HNO_3 8N y se centrifugó por 30 minutos. Por último, una columna 'Sr Spec (EICHROM Company) ionic interchange PFA' fue utilizada para extraer y purificar el Sr de las muestras.

El cociente isotópico $^{87}Sr/^{86}Sr$ fue determinado en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del IG-UNAM (Dr. Peter Schaaf, M.C. Gabriela Solís Pichardo), por medio de un espectrómetro de masas con fuente iónica térmica de marca '*Finnigan MAT262*' equipado con 8 colectores Faraday. Las medidas se realizaron en modo '*static collection*'. El Sr fue cargado como cloruros sobre filamentos de Renio y medido como iones metálicos.

Los resultados se corrigieron por fraccionamiento de masas vía normalización a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.1194$. El valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del estándar NBS987 durante ese estudio fue de 0.710237 ± 24 . La desviación estándar ($\pm 1\sigma$) se refiere a los errores durante el análisis en los últimos dos dígitos. El error medio de la desviación ($2\sigma_{\text{MEAN}} = 2\sigma/\sqrt{n}$ con n , el número de mediciones) se calculó a partir de 60 medidas isotópicas individuales de Sr.

2.2.7 Gases

Las concentraciones de gases libres y disueltos del Tacaná se midieron en el IGF-UNAM (Dr. Yuri Taran) con un cromatógrafo de gases ‘Gow-Mac 350’ con Ar y He como gases portadores, y equipado de una columna ‘Altech CT-III’ y de un detector ‘TCD’ (error < 5%). El cromatógrafo se calibró con aire ambiental para los gases N_2 , Ar y CO_2 y con mezclas de calibración (AGA; 1% CH_4 ; 0.1% He; 0.5% H_2 ; 7% CO_2) para los gases CH_4 , He y H_2 .

El cociente isotópico $\delta^{13}\text{C}$ del gas CO_2 se midió con un cromatógrafo de gases ‘Agilent 6890A’, conectado al espectrómetro de masas ‘Finningan MAT253’ del IG-UNAM (M.C. Edith Cienfuegos Alvarado, M.C. Pedro Morales Puente), usando una columna ‘Porabond Q’. La temperatura inicial fue de 40°C mantenida durante 8 min, para después ser aumentada progresivamente ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta 220°C y mantenida durante 8 min. Un tanque de CO_2 ‘Oztech’ de composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -10.99\text{‰}$ fue utilizado como estándar. La mezcla de gas (‘Matheson Tri Gas Micro MAT 14’) con 1000 ppmV de alcanos C1-C6 fue utilizada para la calibración ofreciendo una precisión de $\pm 0.3 \text{‰}$.

El valor de $\delta^{13}\text{C}$ está relacionado al estándar PDB según la ecuación (II.4):

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}} \times 1000\text{‰} \quad (\text{Ec. II.4})$$

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MANANTIALES	3-31
3.2 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LOS MANANTIALES	3-39
3.3 GEOTERMOMETRÍA	3-41
3.3.1 GEOTERMÓMETROS DE SOLUTOS	3-41
3.3.2 GEOTERMOMETRÍA DE GASES	3-44

Las concentraciones en elementos mayores disueltos, la composición isotópica δD y $\delta^{18}O$ y el cociente isotópico $^{87}Sr/^{86}Sr$ de los manantiales se encuentran en la tabla 3.1.

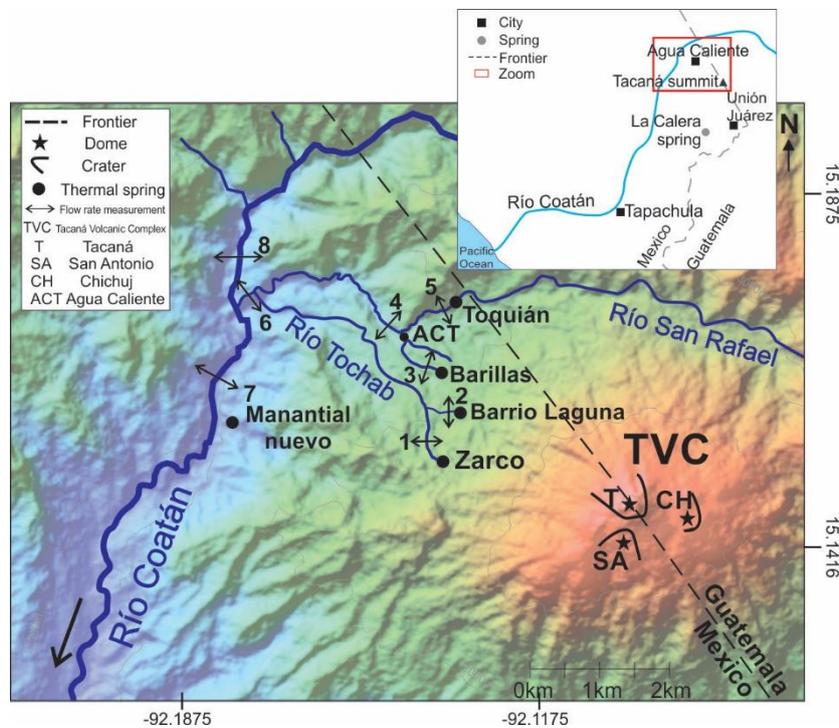


Figura III.1. Red hidrográfica del flanco NO del volcán Tacaná y localización de las estaciones de muestreo de los manantiales termales y ríos. Los números corresponden en las mediciones de caudal de los ríos (ver Tabla IV.1).

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

Manantiales	Fechas	pH	T (°C)	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	B	SO ₄	Cl	HCO ₃	Sr	δD‰	δ ¹⁸ O‰	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	±1σ	b.c. %	Latitud (°N)	Longitud (°O)	Ref.
Agua Caliente	26-02-03	6,34	51,1	216	452	59	309	151	na	987	371	1025						2,1	15°10'06"	92°09'19"	3
	02-03-05	6,33	50,1	na	405	57	301	154	na	977	354	1000						-4,5			3
	09-04-13	6,13	51,3	205	377	50	300	142	2,7	1019	345	805	2,168			0,704609	30	-4,0			1
Zarco	28-02-03	6,2	45	143	188	28	82	64	na	454	100	342						-2,7	15°08'58"	92°08'15"	3
	04-03-05	6,39	47,1	na	177	29	82	69	na	476	89	354						-4,0			3
Zarco 1	10-04-13	6,16	44,4	116	156	23	61	54	0,8	427	70	300		-76,2	-10,8			-7,3			1
Zarco 2	10-04-13	6,41	44	143	105	16	62	43	0,3	256	65	215		-75,0	-10,7			0,7			1
Zarco 3	10-04-13	6	44	184	131	19	63	50	0,5	384	65	275		-76,2	-10,7			-7,6			1
Zarco 4	10-04-13	5,9	47,2	156	163	25	79	63	1,1	413	67	340		-76,4	-10,8			-1,5			1
Zarco 5	15-01-14	5,89	42,5	na	139	21	77	48	2,2	502	52	250						-9,6			1
Las Barrillas	27-02-03	6,54	38,9	121	130	19	64	39	na	278	65	314						-5,7	15°09'32"	92°08'25"	3
	03-03-05	6,49	40,3	na	126	19	67	42	na	276	57	311						-3,4			3
Las Barrillas 1	10-04-13	7,1	35,4	145	115	15	60	26	0,7	204	43	325	0,576			0,704616	32	-6,9			1
Las Barrillas 2	10-04-13	7,84	32,7	137	85	12	63	31	0,4	161	37	255						1,2			1
Las Barrillas 3	10-04-13	6,49	40,3	110	126	19	67	42	na	276	57	311						-3,4			1
Toquián	26-02-03	6,35	62,9	200	631	61	342	142	na	1203	543	1100						-4,7	15°10'30"	92°09'16"	3
	04-03-05	6,35	63	na	536	52	245	128	na	987	271	903						1,5			3
	20-11-13	6,48	63	216	565	58	334	112	7,0	1244	450	775						-2,5			1
Toquián 2	11-04-13	6,3	38,1	156	437	41	216	91	3,5	942	355	635	2,921			0,704719	36	-5,8			1
La Calera	1986	8,7	25	108	91	16	119	78	0,4	219	29	547						1,6	15°04'53"	92°07'50"	2
	24-02-03	5,82	26,8	106	124	17	137	74	na	282	21	759						-8,0			3
	28-02-05	5,76	25,7	na	106	15	131	74	na	272	23	683						-7,0			3
	19-11-13	5,77	25	na	93	9	98	61	1,1	182	18	465	0,554			0,704545	41	2,3			1
Barrio de la laguna	28-02-03	6,09	39	128	107	18	46	32	na	217	40	271						-1,3	15°09'04"	92°08'19"	3
	15-01-14	5,9	36	na	84	14	49	24	0,5	232	25	195						-6,2			1
Orlando	27-02-03	6,4	44,2	164	374	54	250	121	na	840	297	824	1,927			0,704587	34	-3,2	15°10'03"	92°09'16"	3
Manantial nuevo	20-04-14	8,1	29	155	1477	101	35	78	41	711	1356	950						6,1	15°09'20"	92°10'52"	1

Tabla III.1. Composición química de los manantiales termales del volcán Tacaná (mg L⁻¹). Referencias: 1: ese trabajo; 2: Medina, 1986; 3: Rouwet et al., 2009. b.c.: balance de carga.

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MANANTIALES

La composición química de los manantiales del Tacaná está enriquecida en bicarbonatos y sulfatos con respecto a los cloruros. De acuerdo con la clasificación propuesta por Rouwet et al. (2009), es posible distinguir tres grupos de manantiales:

Grupo 1 – Los manantiales Toquián, Orlando y Agua Caliente con temperaturas entre 44 y 63°C y concentraciones en bicarbonatos y sulfatos arriba de 1 g L⁻¹, respectivamente;

Grupo 2 – Los manantiales Zarco, Las Barillas y Barrio de la Laguna con temperaturas entre 36 y 47 °C y concentraciones bajas en bicarbonatos y sulfatos con un máximo de 659 mg L⁻¹ de SO₄ y de 365 mg L⁻¹ de HCO₃ (El manantial Barrio de la es denominado Zacarias en el trabajo de Rouwet et al., 2009);

Grupo 3 – El manantial La Calera (T ~ 25°C y concentraciones en SO₄ y HCO₃ de 182 y 465 mg L⁻¹, respectivamente) que constituye el tercer grupo por su ubicación opuesta a los otros dos grupos y por su baja temperatura y salinidad con respecto a los grupos 1 y 2.

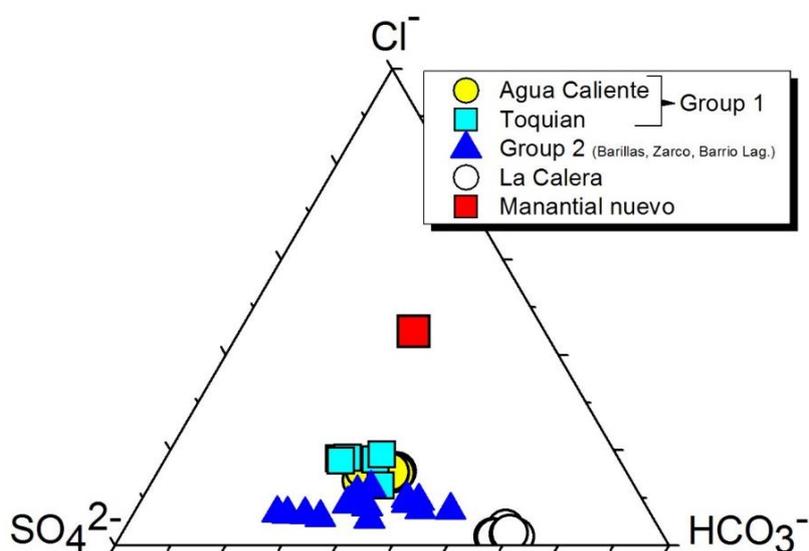


Figura III.2. Composición relativa en Cl, SO₄ y HCO₃ de los manantiales del Tacaná.

Se identificó un nuevo manantial tibio (29°C) 3km abajo de la unión entre los ríos Tochab y Coatán, llamado Manantial Nuevo (MN) (Fig. III.1). El Manantial Nuevo descarga aguas mucho más concentradas en Cl y Na + K (Cl ~ 1.4 g L⁻¹ y en Na + K ~ 1.5 g L⁻¹) y

menos concentradas en HCO_3 y SO_4 con respecto a los otros manantiales (Tabla III.1). La diferencia de composición del MN se ve claramente en la Figura III.4, entre otras. El MN está relativamente más enriquecido en cloruros con respecto a los grupos 1 y 2. Además, el MN se ubica a una altitud 500 m más baja con respecto a la altitud de los otros manantiales. En la figura III.3, el MN se ubica más cerca del equilibrio parcial, indicando que su grado de neutralización por la interacción agua-roca está más avanzado. Por consiguiente, pensamos que el MN es la expresión del acuífero profundo Na-Cl. Su composición química puede resultar de la mezcla de agua meteórica con una salmuera NaCl profunda circulando en el basamento. Su baja temperatura se puede explicar por un enfriamiento conductivo durante su acenso hacia la superficie. Por otro lado, los grupos 1 y 2 no son solamente diferentes en su salinidad, también en su correlación “concentración-temperatura” (Fig. III.4). Los dos grupos se distinguen también en la correlación SO_4 -Cl mostrando pendientes y cocientes SO_4/Cl diferentes (Fig. III.5) y, por consiguiente, en la correlación cloruros- δD (Fig. III.6).

Comúnmente es utilizada la relación Cl/B para indicar una fuente profunda común (*‘el fluido magmático parental’*) de los fluidos superficiales, dado que tanto el Cl como el B tienen un comportamiento conservativo (Glover, 1988; Arnórsson & Andrésdóttir, 1995). Cuando un proceso de ebullición del sistema hidrotermal ocurre en su cima, el Cl se queda en la fase líquida y, eso, en un amplio rango de temperaturas/presiones. El B tiene el mismo comportamiento (Smith et al., 1987; Glover, 1988; Leeman et al., 1992). La diversidad del contenido en Cl y B de los fluidos hidrotermales es evidente en la Figura 7, en donde el grupo 1 (ACT y Toquían) y el grupo 2 trazan dos tendencias lineales distintas: el grupo 1 mostrando un cociente Cl/B más alto que el grupo 2. Estas tendencias indican una mezcla entre dos componentes puros: agua meteórica (origen de la gráfica) y dos fluidos magmáticos “parental” con una concentración en Cl y B distinta. Generalmente, la contribución magmática en los sistemas hidrotermales a lo largo de bordes convergentes está asignada al agua ‘andesítica’ o de ‘arco magmático’ (*‘arc-magmatic waters’*) (Taran & Zelenski, 2014). El término fue introducido por Taran et al. (1989). Sin embargo, debido a que diferentes cocientes de Cl/B se distinguen en los fluidos del Tacaná (Fig. 7), es probable que exista otro fluido parental de composición diferente. Su firma podría estar relacionada a una dacita, ya que la composición química de los flujos de lava y depósitos de flujos de bloques y cenizas del volcán Tacaná van de

una andesita a una dacita (Arce et al., 2012). Los componentes volátiles se encuentran en proporciones diferentes en esos dos tipos de magma, lo que podría tener una base fundamental en el control de la concentración del Cl en el sistema hidrotermal (Bégué et al., 2017). Comúnmente son utilizados los isótopos de aguas $\delta^{18}\text{O}$ y δD para determinar el origen y la proporción de la mezcla entre el agua meteórica y otras contribuciones que afectan la composición del reservorio hidrotermal. Desafortunadamente, los fluidos del sistema hidrotermal del Tacaná sufren una alta dilución con agua meteórica, y, por lo tanto, no hay claras evidencias para comprobar esa hipótesis y determinar el origen de los fluidos parentales, así como su proporción en la mezcla. Un estudio detallado de las inclusiones de magma atrapadas en las rocas andesíticas y dacíticas permitiría aclarar de mejor manera esa interrogante.

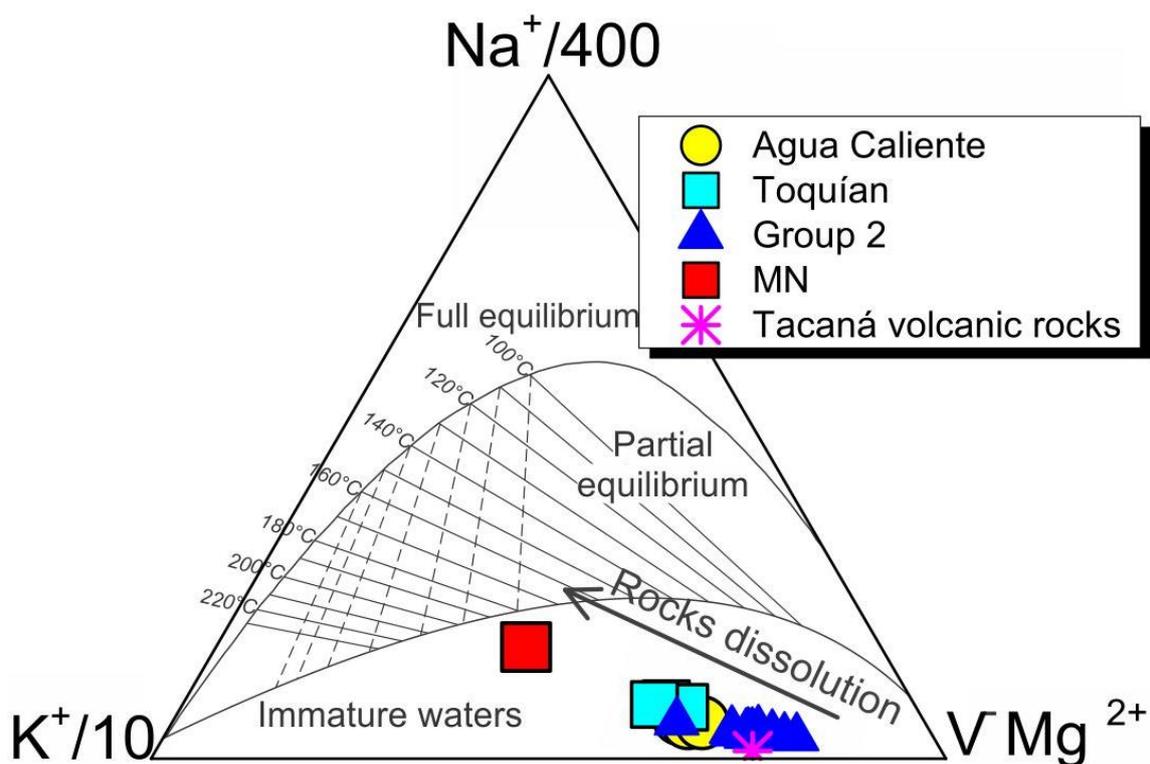


Figura III.3. Diagrama del geotermómetro Na-K-Mg (Giggenbach, 1988) y los manantiales del Tacaná.

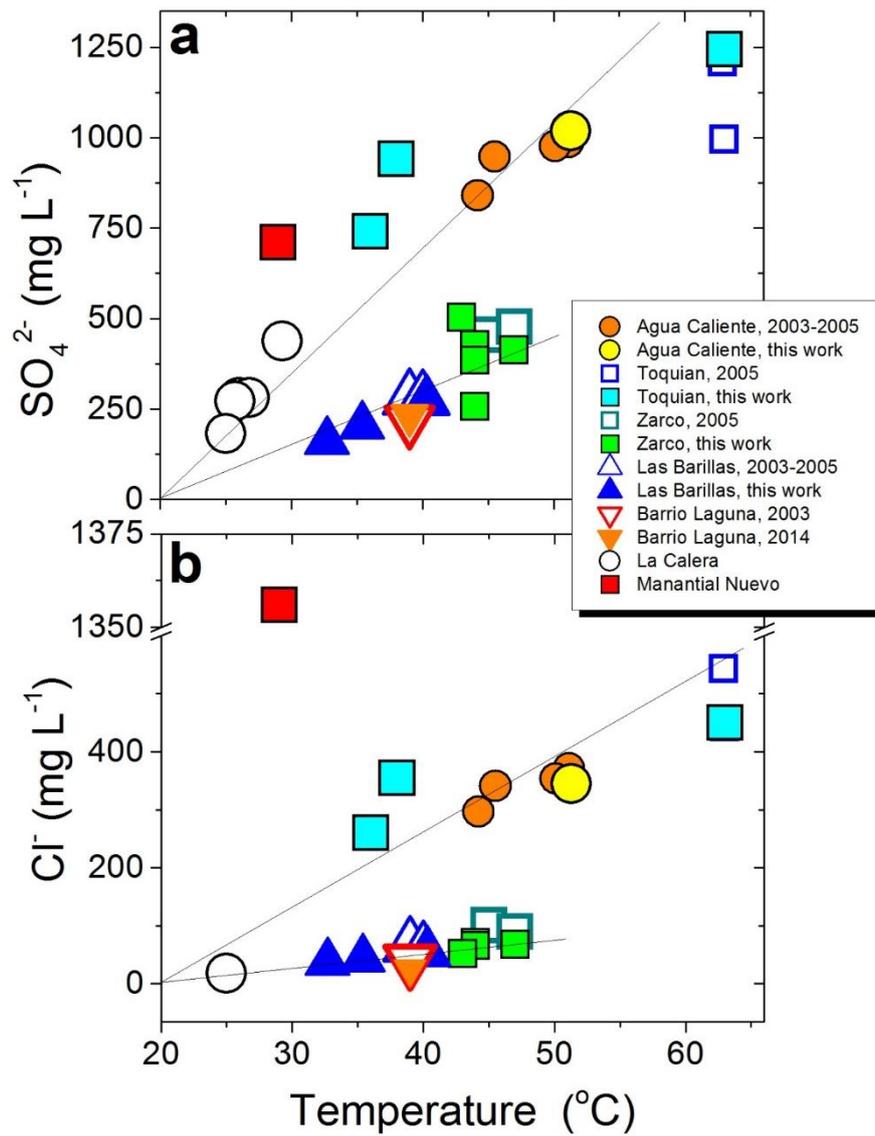


Figura III.4. Correlación entre la temperatura y la concentración (a) en SO_4 y (b) Cl.

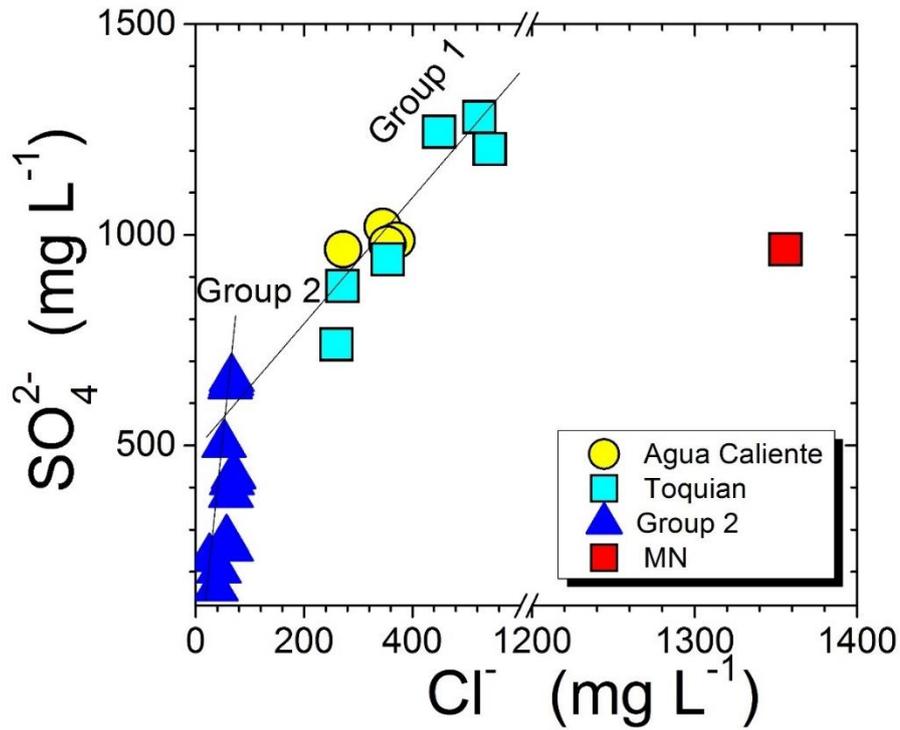


Figura III.5. Diferenciación entre el grupo de manantiales 1 y el grupo 2 expresado como la diferencia de pendiente de la correlación entre SO_4 y Cl de los manantiales.

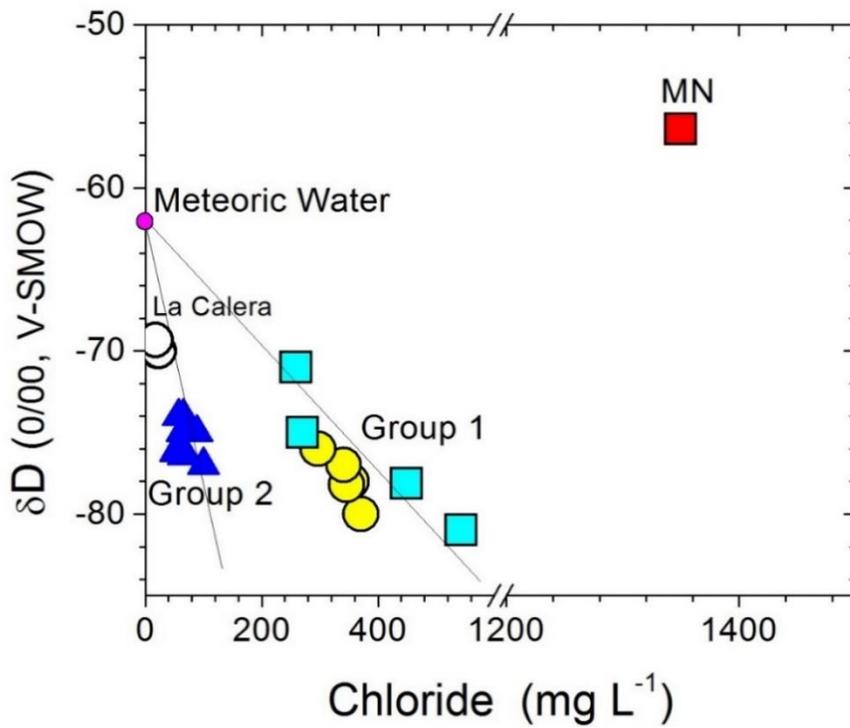


Figura III.6. Correlación entre δD y Cl de las aguas termales del Tacaná. Para los símbolos, ver Fig. III.2. Todos los manantiales, excepto MN, muestran una correlación negativa, indicando una mezcla de las aguas termales con agua meteórica. MN tiene un origen diferente.

El factor de enriquecimiento FE se define como:

$$FE_i = \log \left[\frac{\left(\frac{X_i}{X_{ref}} \right)_a}{\left(\frac{X_i}{X_{ref}} \right)_r} \right]$$

Con X_i , la concentración del elemento i y X_{ref} , la concentración del elemento de referencia, en el agua (a) y en la roca (r).

En el caso del Tacaná, el geotermómetro Na-K proporciona temperaturas típicas de un sistema profundo (ver subcapítulo 3.3), es decir que el equilibrio entre la albita y la microclina se conserva entre la profundidad y la parte somera del sistema y que el sodio no precipita con una fase mineral. Por lo tanto, se utilizó el Na como elemento de referencia por su comportamiento conservativo en las aguas del Tacaná.

A pH muy ácidos, la disolución de la roca es generalmente congruente y los elementos presentan un FE ~ 0 . Los elementos que presentan un FE > 0 tienen como fuente suplementarios a la disolución los gases magmáticos y elementos con un FE < 0 indican, en general, la precipitación de minerales secundarios compuestos de esos elementos. Siguiendo con esta relación, en el presente trabajo, en todos los manantiales los elementos como Cs, Rb, Sr, Ni y Cu mostraron un fuerte enriquecimiento indicando un aporte externo por gases magmáticos o sedimentos. Los elementos Fe y Al muestran un empobrecimiento en los manantiales debido a su precipitación con la fase mineral. Los manantiales tienen un patrón idéntico, excepto el manantial Barillas que presenta, para el Mn y Fe, factores de enriquecimiento inferiores.

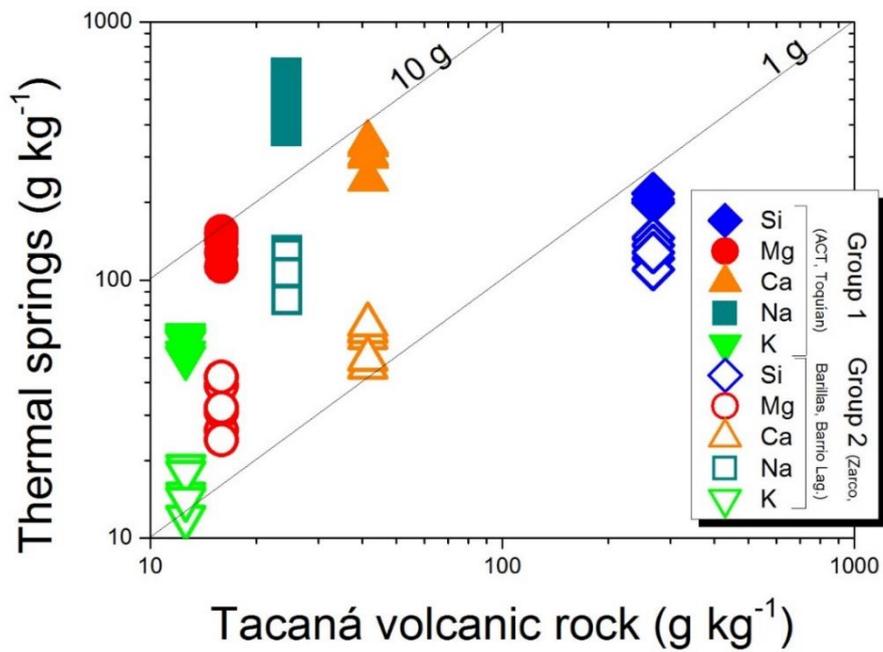


Figura III.8. Concentraciones (g kg⁻¹) de los elementos formando la roca volcánica en los manantiales del Tacaná con respecto a la composición de la roca volcánica del Tacaná.

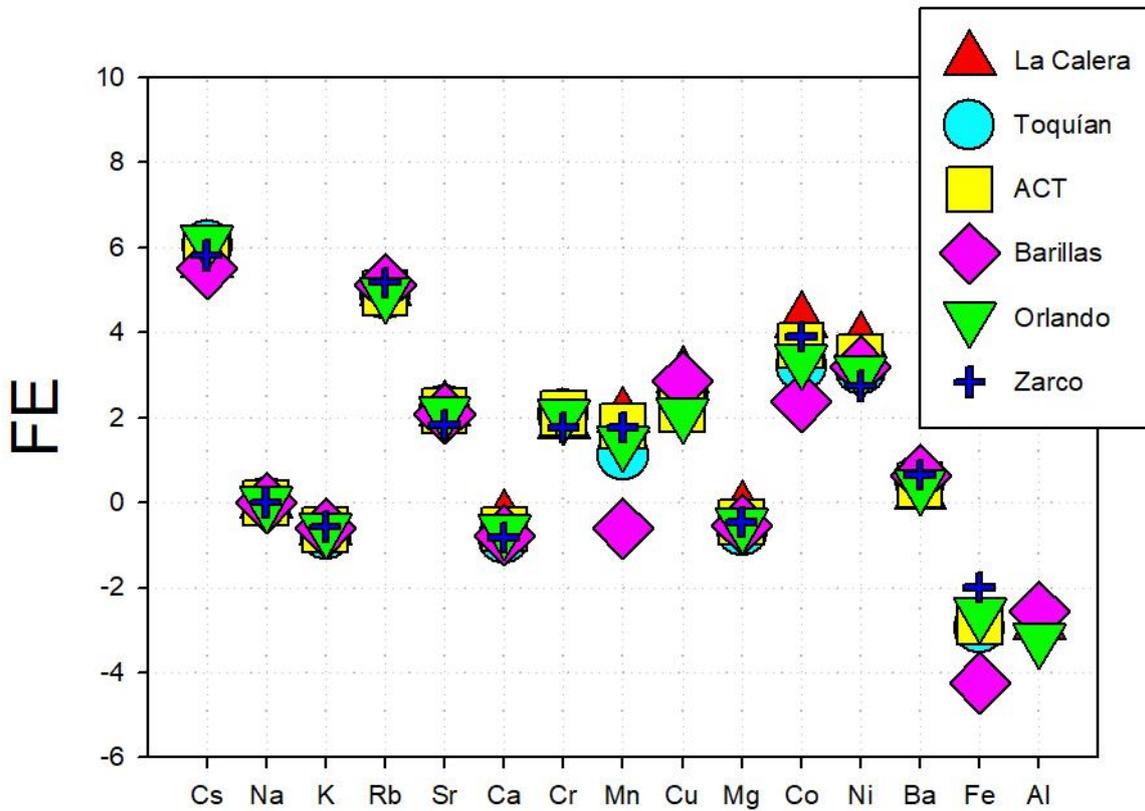


Figura III.9. Factor de enriquecimiento normalizado al Na (Pasternack & Varekamp, 1994) de unos elementos mayores y en trazas de los manantiales del Tacaná.

3.2 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LOS MANANTIALES

Los manantiales del grupo 1 (ACT y Toquían) presentan valores promedios de δD y $\delta^{18}O$ de -80‰ y -10.9‰ , respectivamente. Los manantiales del grupo 2 (Zarco y Las Barillas) tienen valores promedios de δD y $\delta^{18}O$ de -75‰ y -10.7‰ . La línea de agua meteórica local (MWL) fue reportada en la gráfica III.9. Todos los manantiales se encuentran en la línea de agua meteórica local, indicando un origen meteórico (Fig. III.10). Solo el MN muestra un ligero desplazamiento positivo en oxígeno debido a la interacción agua-roca.

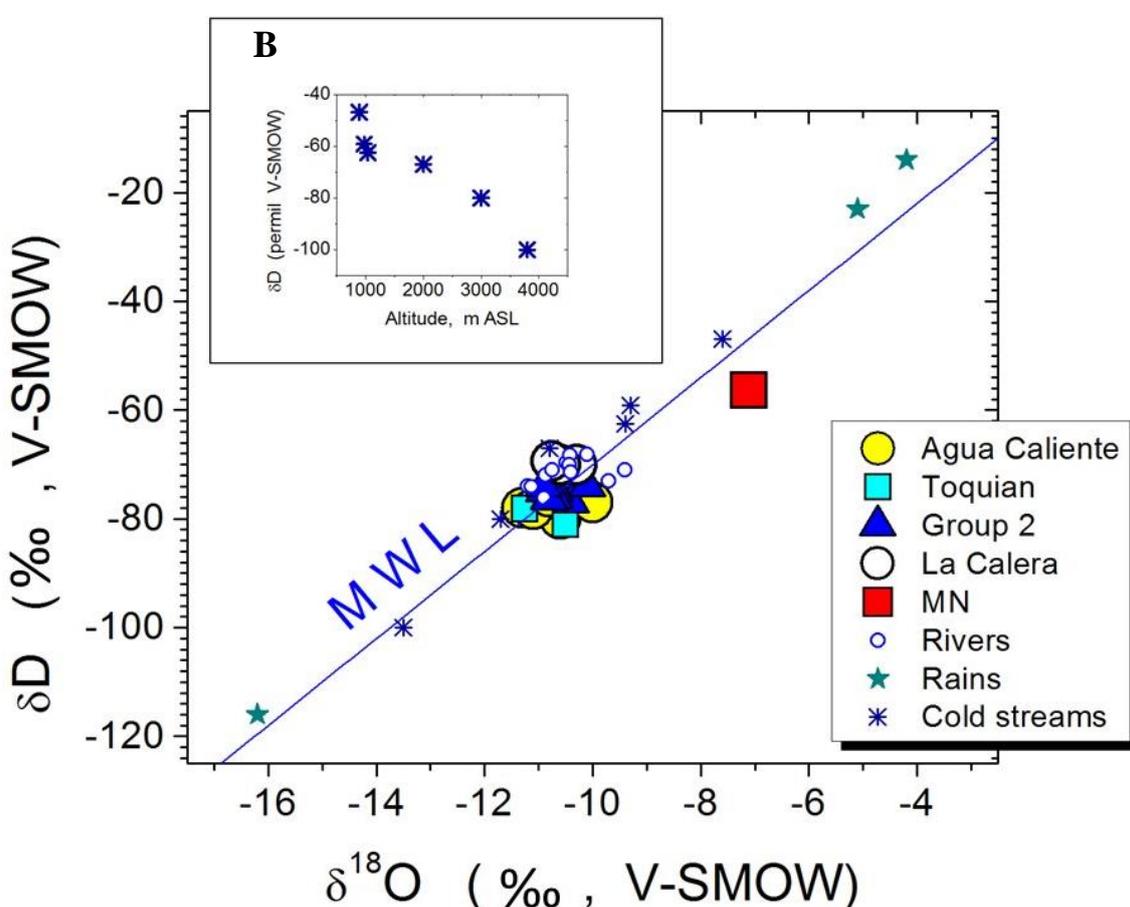


Figura III.10. A) Composición isotópica de las aguas termales, de los arroyos, ríos y de la lluvia del área del Tacaná. Todas las composiciones se ubican a lo largo de la línea de agua meteórica (MWL) excepto MN que muestra un desplazamiento positivo en oxígeno. B) Composición isotópica de δD de los ríos en función de su altitud.

En la Figura III.10B, se reporta el valor de δD de los ríos con respecto a su altitud. Los valores de δD de los ríos muestran una correlación perfecta con respecto a la altitud con un decremento de -2‰ por cada 100 m. Esta correlación corresponde a la línea teórica del gradiente isotópico vertical de la zona del Tacaná (Fig.III.11). Inguaggiato et al.

(2010) establecieron una relación entre la altitud de los manantiales y la altitud de la zona de recarga de esos manantiales. La gráfica III.11 muestra que las aguas del Grupo 1 (manantiales ACT y Toquíán) y 2 se encuentran en la línea del gradiente isotópico vertical a una altitud de 1000 y 300 m más alta con respecto a su elevación geográfica, respectivamente. Lo anterior sugiere que la zona de recarga del Grupo 1 y 2 se ubica a una altitud respectivamente de 3000 msnm y 2500 msnm.

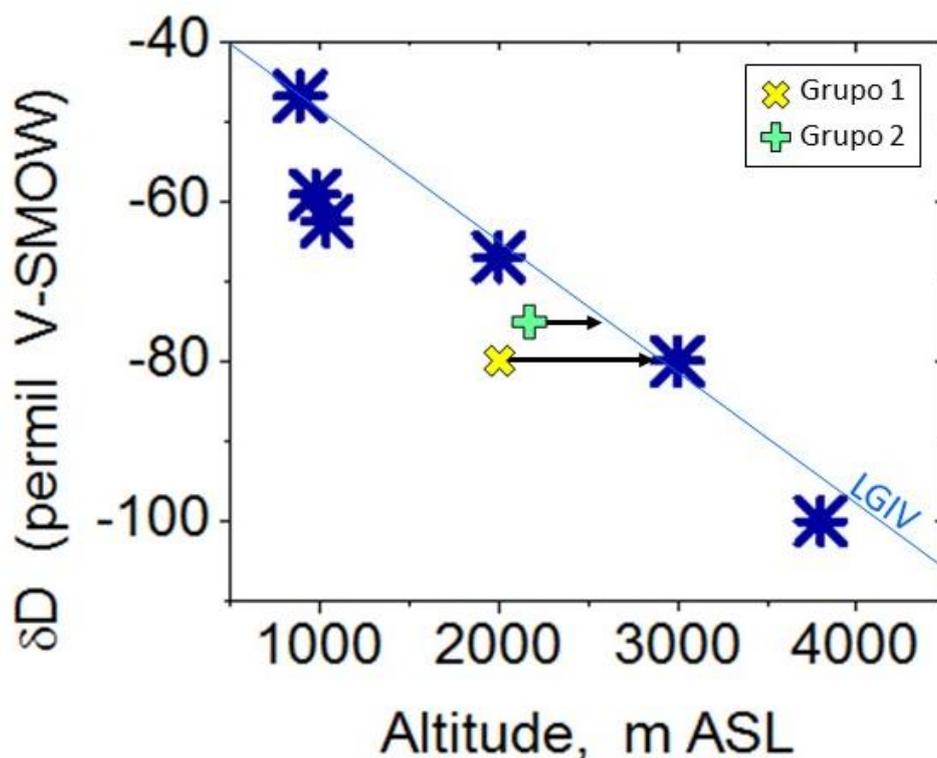


Figura III.11. Relación entre la composición isotópica de δD de los ríos y Grupos de manantiales 1 y 2 y su altitud; se reportó la línea del gradiente isotópico vertical de la zona del Tacaná (LGIV).

El cociente isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en aguas resulta de la interacción del fluido con la roca encajonante y/o de procesos de mezcla con otros tipos de agua. Por lo cual, su análisis permite trazar de manera eficiente la interacción agua-roca que ocurre adentro de un sistema hidrotermal.

La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las aguas del Tacaná varía de 0.70455 a 0.70472 (Tabla III.1). Esos valores son iguales a los de la roca volcánica del Tacaná (de 0.70455 a 0.70459) (Mora et al., 2004), indicando que, por una parte, el contenido en Sr del fluido resulta de la interacción agua-roca con la andesita del Tacaná y, por otra parte, el acuífero se ubica en el horizonte volcánico.

3.3 GEOTERMOMETRÍA

3.3.1 Geotermómetros de solutos

Se utilizaron tres geotermómetros de solutos distintos para estimar la temperatura del fluido profundo: (1) el Na/K (Ec. III.1) (Giggenbach, 1988); (2) el K²/Mg (Ec. III.2) (Giggenbach, 1988); y (3) el de sílice amorfa (Ec. III.3) (Fournier, 1979). Los resultados se pueden observar en la tabla III.2.

$$T (^{\circ}C) = \left(\frac{1390}{(1.75 - \log[K/Na])} \right) - 273.15 \quad (\text{Ec. III.1})$$

$$T (^{\circ}C) = \left(\frac{4410}{(14 - \log[K^2/Mg])} \right) - 273.15 \quad (\text{Ec. III.2})$$

$$T (^{\circ}C) = \left(\frac{1309}{(5.75 - \log[SiO_2])} \right) - 273.15 \quad (\text{Ec. III.3})$$

Con concentraciones de K, Na, Mg y SiO₂ en mg L⁻¹.

	T Na/K	T Na/K corregido	ΔT	T K ² /Mg	T SiO ₂
Agua Caliente	257	244	-13	75	50
Zarco	268	258	-10	66	45
Las Barrillas	265	255	-10	64	32
Toquián	230	217	-13	76	55
La Calera	268	251	-17	54	20
Barrio de la Laguna	278	260	-18	64	/
Orlando	265	254	-10	76	44
Zacarias	278	266	-11	66	30

Tabla III.2. Temperaturas (°C) del sistema hidrotermal profundo estimadas por los geotermómetros de solutos; ΔT = diferencia entre la temperatura estimada por el geotermómetro Na/K corregido y el Na/K sin corrección.

Las temperaturas estimadas por el geotermómetro K^2/Mg varían de 54 a 75°C. La reacción sobre la cual se basa este geotermómetro presenta una cinética de reequilibrio más rápida que la reacción entre la albita y el feldespato-K del geotermómetro Na/K e indica frecuentemente temperaturas superficiales (Giggenbach, 1988).

Por otro lado, el geotermómetro Na/K proporciona temperaturas coherentes. Al excluir el manantial Toquíán que muestra una temperatura anormalmente baja (217°C) con respecto a los otros manantiales, las temperaturas Na/K varían de 257 a 278°C e indican las condiciones de temperatura en el sistema hidrotermal profundo.

Fournier & Truesdell (1973) pusieron en evidencia que las temperaturas de un fluido rico en CO_2 estimadas por el geotermómetro Na/K estaban erróneas. Chiodini et al. (1991) propusieron una ecuación de regresión para corregir los efectos de la presión parcial en CO_2 y de la salinidad sobre la estimación de la temperatura por el geotermómetro Na/K (Ec. III.4).

$$\Delta T = 0.038 \log \Sigma eq + 0.0228 \log P_{CO_2} \quad (Ec. III.4)$$

Con Σeq , la salinidad (en $eq\ kg^{-1}$); y P_{CO_2} la presión parcial en CO_2 (bares).

Se aplicó el factor de corrección de Chiodini et al. (1991) a la estimación de la temperatura con el geotermómetro Na/K debido a que el Tacaná presenta fluidos ricos en bicarbonatos. La diferencia entre las temperaturas Na/K corregidas y no corregidas varían de -10 a -18 °C (Tabla III.2), indicando que no hay un efecto significativo de la presión parcial de CO_2 sobre el equilibrio Na^+/K^+ - aluminosilicatos. La presión parcial de CO_2 fue calculada utilizando el equilibrio de carbonatos (Ec. III.5 y III.6).

$$\log X_{CO_2} = -pH + \log [HCO_3^-] + \log K - \log 55.51 \quad (Ec. III.5)$$

$$P_{CO_2} = Kh_{CO_2} \times X_{CO_2} \quad (Ec. III.6)$$

Con el pH directamente medido en el campo; HCO_3^- , la concentración en bicarbonatos analizada por titulación ácido-base ($mg\ L^{-1}$); K, la constante de equilibrio de la reacción

$H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3$, calculada según la relación $\ln K_{eq} = -\Delta_r G_T^0 / (RT)$; K_{hCO_2} , la constante de Henry (atm).

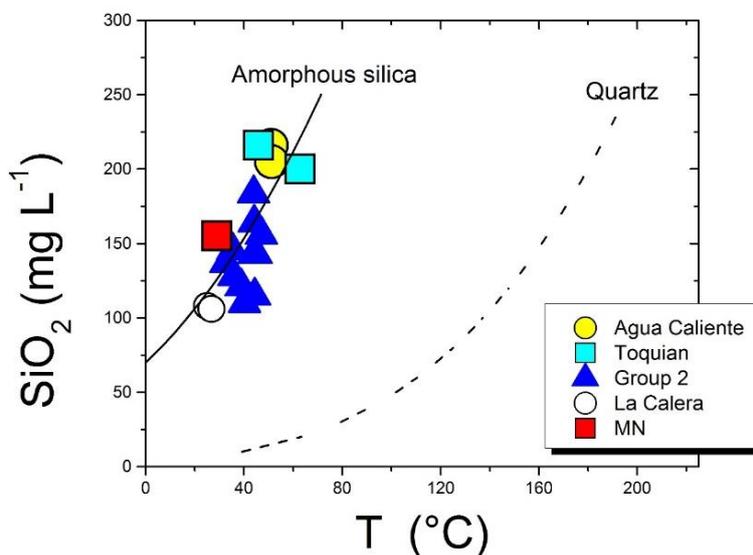


Figura III.12. Contenido de sílice disuelta en los manantiales (mg L^{-1}) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), mostrando que la concentración de sílice disuelta en los manantiales es controlada por la sílice amorfa.

La concentración en sílice de los manantiales se ubica sobre la curva de disolución de la sílice amorfa con respecto a la temperatura medida (Fig. III.12), indicando que el contenido en sílice de los manantiales está siendo controlado por la solubilidad de la sílice amorfa. Dado que el geotermómetro de sílice amorfa (Fournier, 1977) proporciona temperaturas similares a las temperaturas de descarga de los manantiales, no es adecuado para estimar la temperatura del fluido profundo.

Debido a lo anterior, se considera que la temperatura de 250°C , evaluada con el geotermómetro Na/K, es una buena estimación de la temperatura del sistema volcánico-hidrotermal del Tacaná.

3.3.2 Geotermometría de gases

Por otro lado, se estimó también la temperatura del sistema profundo con los geotermómetros de gas H₂/Ar (Ec. III.7) y CO₂/CH₄ (Ec. III.8) de Giggenbach (1991) y CO₂ (Ec. III.9) de Taran (1988).

$$T (^{\circ}C) = 70 / \left[2.5 + \log \left(\frac{H_2}{Ar} \right) \right] \quad (Ec. III.7)$$

$$T (^{\circ}C) = \left[4625 / (10.4 + \log \left(\frac{X_{CH_4}}{X_{CO_2}} \right)) \right] - 273.15 \quad (Ec. III.8)$$

$$T (^{\circ}C) = [3131 / (4.8 - \log X_{CO_2})] - 273.15 \quad (Ec. III.9)$$

Los primeros dos geotermómetros se basan en un equilibrio gas-gas mientras el geotermómetro de CO₂, en la concentración de una sola especie. Por lo tanto, antes de aplicar el geotermómetro, se tiene que calcular la concentración en gas total del manantial (gas total = libre + disuelto). De hecho, el CO₂ se presenta en fase gaseosa (=gas libre), pero también, en forma CO_{2(aq)}. Medir el contenido en gas total de un manantial burbujeante es arduo porque no se sabe la fracción de vapor que es el gas más abundante, el cual se condensa. Sin embargo, Taran et al. (1998) y Taran et al. (2005) propusieron un método para calcular la concentración de gas libre X_g en un manantial burbujeante utilizando las concentraciones de los gases atmosféricos Ar, N₂, y Ne en la fase libre y suponiendo que el manantial termal es principalmente agua meteórica saturada en aire (ASA):

$$X_g = \left(\frac{0.0015}{C_{Ar}} \right) - 0.0011P_t \quad (Ec. III.10)$$

Con X_g, la concentración de gas libre en mol kg⁻¹; C_{Ar}, la concentración de Ar en el gas libre en mol%; y P_t, la presión atmosférica en atm.

Este método se fundamenta en varias hipótesis: (1) Existe un equilibrio gases burbujeantes-agua a la temperatura y presión del manantial, (2) el agua no presenta un exceso de aire, y (3) no ocurre ninguna desgasificación previa y todos los gases y mezclas de gases son ideales.

Taran et al. (2005) formularon ecuaciones similares con N₂ y Ne. No obstante, dado que no existen datos de Ne para los gases burbujeantes de los manantiales del Tacaná y que el N₂ puede también tener un origen magmático, se determinó el valor X_g de los manantiales con la concentración en Ar.

Una vez X_g conocido, se puede calcular la concentración total X_i de un gas i en manantiales (gas burbujeante + gas disuelto) (Taran et al., 2005):

$$X_i = x_i \left[X_g + 55.51 \left(1 + \frac{K_i}{H^+} \right) \frac{P_t}{Kh_i} \right] \quad (\text{Ec. III.11})$$

Con X_i, la concentración total de un gas i en mol kg⁻¹; x_i, la concentración del gas libre i en mol mol⁻¹; K_i, la primera constante de disociación de H₂CO₃ (pKa = 6.4); H⁺, la actividad de protones en mol L⁻¹ (H⁺ = 10^{-pH}); y Kh_i, la constante de Henry a la temperatura del manantial.

En la Tabla III.3, se encuentran las temperaturas calculadas con los diferentes geotermómetros de gases. Las temperaturas estimadas con el geotermómetro H₂/Ar son las más bajas indicando un reequilibrio en zonas superficiales con agua meteórica. Las temperaturas obtenidas con el geotermómetro CO₂/CH₄ son las más altas variando de 435 a 569°C. Los dos gases tienen propiedades químicas distintas: El metano se equilibra más lentamente y es poco soluble en agua. Por lo anterior, es posible que las concentraciones de CH₄ reflejen composiciones a profundidad y temperaturas más altas o que no existe equilibrio químico entre estos dos gases bajo condiciones hidrotermales (Taran & Giggenbach, 2003). En contraste, las temperaturas estimadas con el geotermómetro CO₂ (214 – 285°C) son similares a las del geotermómetro Na/K confirmando que 250°C es una estimación fiable de la temperatura del reservorio profundo.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

	$T_{H_2/Ar}$ (°C)	T_{CO_2} (°C)	T_{CO_2/CH_4} (°C)
ACT	108	270	569
Toquíán	63	285	453
Zarco	/	219	435
La Calera	/	274	547

Tabla III.3. Geotermómetros de gas aplicados a los gases burbujeantes de los manantiales Agua Caliente (ACT), Toquíán, Zarco y La Calera.

Capítulo 4. POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

CAPÍTULO 4. POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA, CAUDAL Y FLUJOS DE SOLUTOS DE RÍO COATÁN Y SUS AFLUENTES	4-47
4.2 DESCARGA TERMAL DE LOS MANANTIALES.....	4-51
4.3 ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ.....	4-51
4.3.1 FLUJO DE CALOR LIBERADO POR LOS MANANTIALES TERMALES	4-52
4.3.2 FLUJO DE CALOR LIBERADO POR LA DESGASIFICACIÓN DIFUSA DEL SUELO.....	4-53
4.3.3 POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA PROFUNDO.....	4-56

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA, CAUDAL Y FLUJOS DE SOLUTOS DE RÍO COATÁN Y SUS AFLUENTES

Se muestreó los arroyos y ríos durante la época seca (noviembre-abril) (Fig. III.1). Los ríos y arroyos están caracterizados por un pH entre 7.5 y 8.5 y un TDS entre 252 y 1209 mg L⁻¹. La concentración en sílice varía de 54 hasta 154 mg L⁻¹. El bicarbonato es el anión dominante excepto para los manantiales Zarco y Las Barillas, y tiene una concentración que varía de 51 a 304 mg L⁻¹. Las concentraciones en sulfatos y cloruros varían de 40 a 406 mg L⁻¹ y de 7 a 80 mg L⁻¹. Na⁺ es el catión dominante con concentraciones hasta 153 mg L⁻¹ (Tabla IV.1). La gráfica ‘cationes vs. cloruros’ (Fig. IV.1) muestra que la composición en aniones de los ríos corresponde a la dilución de los manantiales que drenan respectivamente. El cociente isotópico ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr tiene un valor promedio de 0.70452, cerca del valor promedio de la roca volcánica del Tacaná.

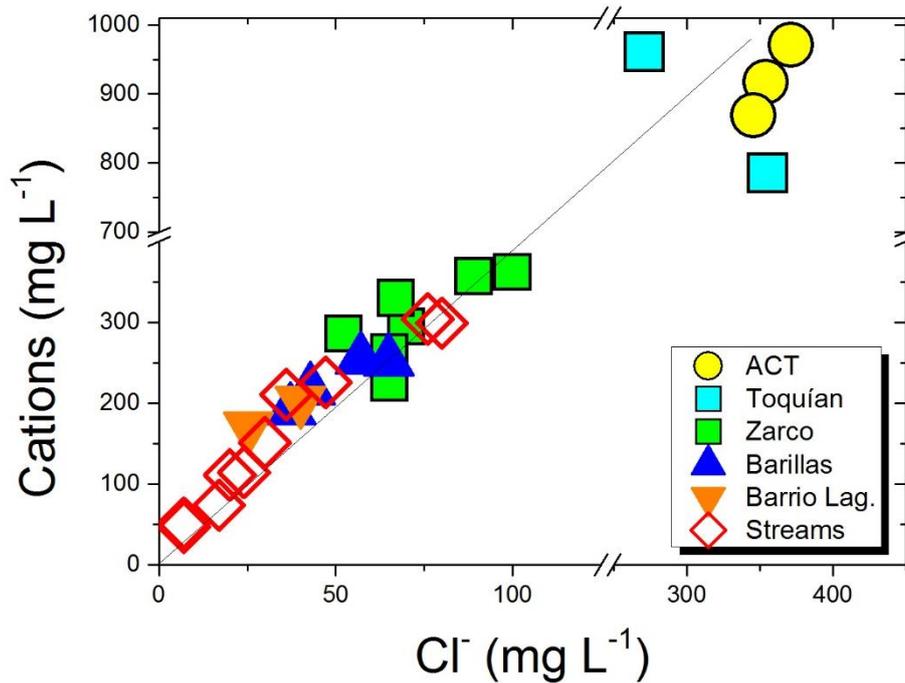


Figura IV.1. Diagrama binario de las concentraciones en Cl vs. concentración total en cationes. La composición química de los arroyos y ríos resultan de la dilución de los manantiales con agua meteórica.

La composición química, el caudal y el flujo de solutos de río Coatán aguas debajo de la confluencia con todos sus afluentes termales se encuentran en la tabla IV.2. El caudal+ de los arroyos y ríos varían de 24 a 176 L s⁻¹ y de 1013 a 3476 L s⁻¹, respectivamente, con la descarga mayor para el Río Coatán. Las últimas dos columnas de la tabla IV.2 corresponden a los flujos de cloruros y sulfatos, ambos medidos y calculados. El flujo de solutos medido es obtenido multiplicando el caudal de un río por su concentración en Cl y SO₄ mientras que, el calculado es la suma de todos los flujos de solutos de los afluentes que se unen al río Tochab y luego Coatán (Ríos Zarco, Barrio de la Laguna, Las Barillas ACT y San Rafael). Los flujos de solutos del río Coatán tienen que ser iguales a los de río Tochab ya que ningún arroyo termal se une a aquellos ríos entre sus puntos de mediciones (números 6 y 7 en la Fig. III.1). El Río Coatán transporta 59 g s⁻¹ de Cl, pero el agua meteórica local presenta también una concentración en Cl de ~2 mg L⁻¹. Entonces, si deducimos el flujo de cloruros de origen meteórico (~7 g s⁻¹), el flujo de cloruros corregido del río Coatán es de 52 g s⁻¹. La misma corrección fue aplicada a los otros ríos y arroyos.

Los flujos de cloruros medidos en los ríos Coatán y Tochab muestran una congruencia perfecta con 52 g s⁻¹, mientras existe un desbalance significativo entre el flujo de cloruro

CAPÍTULO 4. POTENCIAL GEOTERMÍCO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

medido (52 g s^{-1}) y el calculado ($\Sigma \text{ afluentes} = 12.2 \text{ g s}^{-1}$) en Río Tochab. Ese exceso de cloruros (y sulfatos) indica la presencia de un grupo de manantiales desconocidos aguas arriba del punto de medición de Río Tochab.

CAPÍTULO 4. POTENCIAL GEOTERMÍCO DEL SISTEMA HIDROTÉRMICO DEL TACANÁ

Ríos	Fechas	pH	T (°C)	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	B	SO ₄	Cl	HCO ₃	δD‰	δ ¹⁸ O‰	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	±1σ	b.c. %	Latitud (°N)	Longitud (°O)	Ref.
Río Agua Caliente	09-04-13	8,38	22,1	na	51	8	35	18	na	46	20	250			0,704578	31	-7,7	15°09'48"	92°09'5,5"	1
Río Zarco	28-02-03	nm	nm	na	150	23	71	55	na	406	80	296					-5,2	15°08'58"	92°08'15"	3
	10-04-13	nm	nm	123	153	23	71	57	na	402	76	304	-68,1	-10,1	0,704633	31	-4,0			1
Río Las Barillas	15-01-14	nm	nm	na	100	16	66	29	na	263	36	213	-76,2	-10,9			-1,6	15°09'32"	92°08'25"	1
Río Barrio de la laguna	10-04-13	nm	34	154	68	11	47	25	na	143	30	205					-2,0			1
Río San Rafael	11-04-13	7,67	16,7	88	15	2,7	26	8	na	40	7	88					-2,2	15°09'56,8"	92°08'37,4"	1
	20-11-13	8,01	17	na	13	3	24	6	na	49	7	58					-1,0			1
Río Jute	11-04-13	8,43	25,2	112	96	14	79	36	na	193	47	240					6,7	15°9'42,3"	92°9'1,4"	1
Río Tochab	20-04-14	8,52	20,5	na	49	7	44	14	na	105	24	121					3,7	15°10'1,9"	92°10'38"	1
Río Coatán	20-04-14	8,27	19,9	na	29	4	32	8	na	75	17	88	-71,4	-10,4			-2,2			1

Tabla 4.1. Composición química e isotópica de ríos termales y no termales del volcán Tacaná (mg L⁻¹). Referencias: 1: el presente estudio; 2: Medina, 1986; 3: Rouwet et al., 2009. b.c.: balance de carga.

	Números en la Fig. III.1.	Cl (mg/kg)	SO ₄ (mg/kg)	Caudal (l/s)	F _{Cl} AM (g/s)	F _{Cl} M/C (g/s)	F _{Cl} correct. M/C (g/s)	F _{SO4} M/C (g/s)
Río Zarco	1	80	406	24	0,048	1,9	1,9	9,7
Río Barrio de la laguna	2	30	143	24	0,048	0,7	0,7	3,4
Río Las Barillas	3	36	263	42	0,084	1,5	1,4	11
Río ACT	4	20	46	176	0,352	3,5	3,2	8,1
Río San Rafael	5	7	49	1013	2,03	7,1	5,1	50
Río Tochab	6	24	105	2377	4,75	57/14,7	52/12,2	250/82
Río Coatán B	8	2,6	33	1099	2,2	2,8	0,63	36
Río Coatán A	7	17	75	3476	6,95	59	52	286

Tabla 4.2. Caudales, flujos de cloruros y sulfatos (F_{Cl} y F_{SO4}), flujos de cloruros de agua meteórica (F_{Cl} AM) y flujos de cloruros hidrotermales (F_{Cl} correct.) del Río Coatán y sus afluentes. Los flujos de Cl y SO₄ del Río Tochab están indicados como medidos (M) y calculados (C) (ver detalles en la sección 4.1).

4.2 DESCARGA TERMAL DE LOS MANANTIALES

La descarga de cada grupo de manantiales fue calculada con el ‘Método de Inventario de Cloro’ de Ellis & Wilson (1955), el cual fue utilizado en otros trabajos (Fournier, 1989; Mariner et al., 1990; Ingebritsen et al., 2001; Taran, 2009; Taran & Peifer, 2009; Chiodini et al., 2014; Bégué et al., 2017). El método consiste en medir el caudal y muestrear el agua de un río en sitios de muestreo específicos. El caudal de cada grupo de manantiales es calculado dividiendo el flujo de cloruros de los ríos por la concentración máxima en cloruros del manantial correspondiente (Ec. III.1 y Ec. III.2).

$$Q_{manant} = (FCl_{río})/Cl_{manant} \quad (Ec. IV.1)$$

$$FCl_{río} = Q_{río} \times Cl_{río} \quad (Ec. IV.2)$$

Con $Fcl_{río}$ es el flujo de cloro de los ríos ($g s^{-1}$), $Q_{río}$ el caudal los ríos ($g s^{-1}$), $Cl_{río}$ la concentración en cloruros de los ríos ($g L^{-1}$) y Cl_{manant} la concentración máxima de los manantiales correspondientes ($g L^{-1}$).

El caudal de los manantiales varía de 10 a 29 $L s^{-1}$ (Tabla III.2) y ese valor será necesario para calcular el flujo de calor liberado por los manantiales termales.

4.3 ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL GEOTERMÍCO DEL SISTEMA HIDROTERMAL DEL VOLCÁN TACANÁ

El calor total contenido en el acuífero profundo es liberado por diferentes procesos (Ec. IV.3):

$$H_{Tot} = H_{Fum} + H_{Man} + H_{Filt} + H_{Suelo} + H_{As} \quad (Ec. IV.3)$$

Con H_{Fum} , pérdida de calor por las fumarolas; H_{Man} , por los manantiales; H_{Filt} , por la descarga de fluido; H_{Suelo} , por conducción, advección, y evaporación en zonas de desgasificación difusa; y H_{As} , por conducción, radiación, y evaporación por cuerpos de aguas superficiales.

En el presente trabajo, se estimó el flujo de calor liberado por los manantiales termales del sistema hidrotermal del Tacaná y por la desgasificación difusa del suelo en el domo San Antonio.

4.3.1 Flujo de calor liberado por los manantiales termales de los flancos

El flujo de calor convectivo (= difusión + advección) liberado por un grupo de manantiales se estima con la relación (Ec. IV.4):

$$W = Q \times (H_S - H_a) \quad (\text{Ec. IV.4})$$

Con Q , el caudal efectivo de un grupo de manantiales (kg s^{-1}); H_s , la entalpía máxima del agua del manantial (kJ kg^{-1}); y H_a , la entalpía de referencia correspondiendo a la entalpía del agua a temperatura ambiente (kJ kg^{-1}).

Por ejemplo, el grupo de manantiales ‘Zarco’ descarga sus aguas a $47.6\text{ }^\circ\text{C}$ con 100 mg kg^{-1} de cloruros, medido en abril 2013. El río ‘Zarco’ transporta $1.9 \pm 0.2\text{ g s}^{-1}$ de cloruros. Por consiguiente, el caudal efectivo del grupo de manantiales ‘Zarco’ es de $19 \pm 2\text{ L s}^{-1}$ de agua caliente con 100 mg kg^{-1} de cloruros. Considerando una temperatura ambiental anual de $22\text{ }^\circ\text{C}$ (Atlas del Agua, 1976), el flujo de calor liberado por los manantiales ‘Zarco’ se estima en $2.1 \pm 0.2\text{ MW}$. La energía térmica liberada por cada grupo de manantiales se encuentra en la Tabla 4.3. El flujo de calor liberado por los manantiales del sistema hidrotermal del Tacaná está, consecuentemente, estimado en $8.9 \pm 1\text{ MW}$.

CAPÍTULO 4. POTENCIAL GEOTERMÍCO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

	Max spring T (°C)	Cl max (mg/kg)	Q stream (l/s)	Cl stream (mg/kg)	FCl (g/s)	Q spring (l/s)	H spring (MW)
Zarco	47,6	100	24	80	1,92	19,2	2,1
Barrio de la Laguna	36	25	24	30	0,72	28,8	1,7
Las Barillas	40,3	65	42	36	1,51	23,3	1,8
ACT	52	371	176	20	3,52	9,5	1,2
Toquián	62,9	543	1013	7	7,09	13,1	2,2
TOTAL			1279		14,8	93,8	8,9

Tabla 4.3. Flujos de calor liberado por los manantiales del Tacaná estimados con el método de inventario de cloro. Q: Caudal efectivo; FCl: Flujo de cloruro; H: Flujo de calor.

4.3.2 Flujo de calor liberado por la desgasificación difusa del suelo

Se demostró que existe una anomalía térmica positiva del suelo en zonas afectadas por la desgasificación difusa del CO₂ ('estructuras de desgasificación difusa', (Chiodini et al., 2001)). Por lo tanto, la condensación del vapor hidrotermal en el subsuelo es una fuente de energía térmica significativa. Se puede estimar el flujo de calor liberado por ese proceso utilizando el CO₂ como trazador de los fluidos hidrotermales (Chiodini et al., 2001; Frondini et al., 2004; Chiodini et al., 2004). Ese método se basa en la hipótesis de que H₂O_(g)/CO_{2(g)} antes de la condensación del gas es igual al cociente muestreado en las fumarolas.

Se midieron los flujos difusos de CO₂ del campo fumarólico del domo 'San Antonio' y se muestrearon las fumarolas del dicho campo. Simultáneamente a las mediciones de flujos de CO₂ difuso, se tomaron muestras del gas del suelo con el fin de analizar su composición en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, y, por consiguiente, distinguir su origen (Chiodini et al., 2008).

En las estructuras de desgasificación difusa, el CO₂ puede tener varios orígenes: hidrotermal, biogénica, y/o mixto. Para distinguir su fuente, primero, hay que determinar la composición en $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ de origen hidrotermal y la del CO₂ de origen biogénico. Estos dos valores compondrán los dos extremos puros y los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ encontrados entre esas dos fuentes formarán la zona de origen mixto.

Atribuimos al origen hidrotermal el valor promedio $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de las fumarolas del campo 'San Antonio' haciendo la hipótesis de que las manifestaciones fumarólicas en superficie

CAPÍTULO 4. POTENCIAL GEOTERMÍCO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

son la descarga directa de gases hidrotermales en profundidad. Las fumarolas fueron muestreadas en abril de 2014 y su valor $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ varían de -2.4‰ a -3.6‰, con un valor promedio de -3.18‰ (Tabla 4.4). Sin embargo, el gas difuso puede sufrir de un fraccionamiento isotópico debido a su disolución parcial en el agua subterránea antes de su difusión por el suelo generando un aligeramiento isotópico. En este trabajo, se observa una desviación de $\sim -2\%$ con respecto al valor $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de origen hidrotermal.

Fumarolas	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	Gas difuso del suelo	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)
F SA 1	-3.4	SG 6	-1,92
F SA 2	-3.6	SG 8	-6,8
F SA 3	-2.4	SG 16	-3,5
F SA 4	-3.0	SG 17	-1,17
F SA 5	-3.5	SG 43	-6,55
PROMEDIO	-3.18		-5.18

Tabla 4.4. A la derecha, composición isotópica $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 hidrotermal, liberado por las fumarolas del campo fumarólico ‘San Antonio’; a la izquierda, composición isotópica $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 difuso liberado por el suelo caliente en el campo fumarólico ‘San Antonio’.

El valor $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 de origen biogénico fue determinada mediante un estudio bibliográfico ya que no se tenía ninguna muestra de plantas de la zona estudiada. La composición del CO_2 biogénico presenta un rango de valores mucho más amplio dependiendo del tipo de plantas que lo genera a través de la fotosíntesis (plantas C3 o C4). El valor promedio de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ es de $\sim -27\%$ para las plantas C3 y de -13% para las plantas C4 (Cheng, 1966). Esas composiciones fueron utilizadas para caracterizar el CO_2 de origen biogénico.

Por consiguiente, la zona de origen mixto del CO_2 está incluido entre un $\delta^{13}\text{C}$ de -5.18‰ caracterizando el origen hidrotermal y -13‰ caracterizando el origen biogénico.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de las muestras del suelo varían de -1.17‰ a -6.8‰ (Tabla 4.4). Las muestras SG 6, 16 y 17 presentan valores en el mismo rango que las fumarolas, y, entonces, son de origen hidrotermal. Las muestras SG 8 y 43 tienen valores un poco más ligeros que la composición de origen hidrotermal con una desviación de $\sim 1.2\%$. Sin

embargo, ese empobrecimiento isotópico siendo poco importante, no hay evidencias consistentes para concluir que las dos muestras tienen una contribución biogénica, aún pequeña.

Se calculó el flujo de calor liberado por la condensación de los gases en el subsuelo con las ecuaciones Ec.5 y EC.6 (Chiodini et al., 2001; Chiodini et al., 2005):

$$\varphi_{H_2O} = \varphi_{CO_2} \times \left(\frac{X_{H_2O}}{X_{CO_2}} \right) \quad (Ec. IV.5)$$

$$W = \varphi_{H_2O} \times H_{H_2O} \quad (Ec. IV.6)$$

Con φ_{CO_2} el flujo de CO_2 medido (t/d); χ_{H_2O} la fracción molar de vapor (mol%); χ_{CO_2} la fracción molar de CO_2 (mol%); φ_{H_2O} el flujo de vapor calculado (t/d); y H_{H_2O} el calor latente de vaporización (kJ/kg).

La zona estudiada (~ 1100 m²) tiene fumarolas caracterizadas por un cociente molar H₂O/CO₂ de ~85 (con χ_{H_2O} =98.81 mol% y χ_{CO_2} =1.16mol%) y un flujo difuso total de CO₂ de ~1.2 t d⁻¹, lo que corresponde a un flujo de H₂O de < 100 t d⁻¹. Considerando el calor latente de evaporación del agua a la temperatura de ebullición a la altura del muestreo (2283 kJ kg⁻¹ a 89°C), el flujo de calor liberado por la condensación de esta cantidad de vapor es de < 3.1 ± 0.3 MW.

Otros dos mecanismos de liberación de calor se tienen que considerar: (i) el calor liberado por el enfriamiento del vapor condensado a temperatura ambiental y (ii) el calor transportado por el CO_{2(g)} después de la condensación del H₂O_(g). (Chiodini et al., 2001; Chiodini et al., 2015). Considerando que el vapor condensado se enfría y pasa de 89°C (temperatura de muestreo) a 20°C (temperatura ambiental), el flujo de calor asociado se calcula multiplicando el flujo de vapor por la diferencia de entalpía del líquido (H_{liq,89°C} - H_{liq,20°C} = 303 kJ kg⁻¹) y se estima en ~0.35 MW. El flujo de calor asociado al enfriamiento del CO_{2(g)} se define multiplicando el flujo de CO₂ por la diferencia de entalpía (H_{CO2,89°C} - H_{CO2,20°C} = 62 kJ kg⁻¹) y se estima en ~0.85 MW.

Sumando el flujo de calor liberado por la condensación, el liberado por el enfriamiento del vapor condensado y el asociado al enfriamiento del CO_{2(g)}, se obtiene un total de ~4.3 MW.

4.3.3 Potencial geotérmico del sistema profundo

El flujo total de calor advectivo (= transporte físico de energía térmica atribuible al flujo másico de un fluido) generado por el sistema hidrotermal del Tacaná se expresa como (Ingebritsen et al., 2001):

$$A = Q \times (H_S - H_a) \quad (\text{Ec. IV.7})$$

Con Q , el flujo total de fluido (= F_{Cl}/Cl_s ; F_{Cl} , el flujo total de Cl de todos los manantiales (g s^{-1}) y Cl_s , la concentración máxima en Cl del manantial termal (g L^{-1})); H_s , la entalpía máxima del fluido profundo (kJ kg^{-1}); y H_a , la entalpía de referencia correspondiendo a la entalpía del agua a temperatura ambiente (kJ kg^{-1}).

El flujo total de cloro se estima en 14.8 g s^{-1} , correspondiendo a un caudal de 94 L s^{-1} de agua con 543 mg L^{-1} de Cl (concentración máxima en Cl observada en el manantial ‘Toquián’). Considerando una temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ en el reservorio profundo, el flujo total de calor advectivo liberado por la fuente de calor profunda es de $26 \pm 3 \text{ MW}$. El resto (= el flujo total de calor advectivo – el flujo de calor liberado por los manantiales y el suelo caliente $\sim 14 \text{ MW}$) se pierde por conducción y por las fumarolas.

Sin embargo, ya que el drenaje principal (río Coátan) tiene un flujo de Cl de 53 g s^{-1} , el flujo total de Cl de los manantiales tiene que ser igual a este valor de 53 g s^{-1} . Por lo tanto, tomando en cuenta este flujo de Cl, el flujo de calor advectivo aumenta a $93 \pm 9 \text{ MW}$. Esa estimación no incluye la contribución del MN en el cálculo del flujo total de Cl. Dependiendo del valor del flujo de Cl del manantial nuevo, el potencial geotérmico podría ser mayor o menor a 93 MW . En el futuro, mediciones del caudal del río Coátan después de la descarga del MN tendrían que llevarse a cabo con el fin de mejorar la estimación del potencial geotérmico del sistema hidrotermal del Tacaná.

CAPÍTULO 4. POTENCIAL GEOTÉRMICO DEL SISTEMA HIDROTHERMAL DEL TACANÁ

Comparado con otros sistemas geotérmicos-hidrotermales, el potencial del sistema hidrotermal del Tacaná es bajo. Por ejemplo, se estimó el potencial geotérmico del sistema volcánico-hidrotermal del Chichón en 171 MW en una superficie en donde se encuentran las manifestaciones termales de $\sim 10 \text{ km}^2$ (Taran y Peiffer, 2009), la cual es dos veces menos extendida que la superficie del sistema del Tacaná ($\sim 25 \text{ km}^2$). El sistema hidrotermal de Yellowstone presenta un potencial dos órdenes de magnitud más alto (5300-6100 MW) que el Tacaná, con manifestaciones termales cubriendo una superficie de $\sim 2500 \text{ km}^2$ (Fournier, 1989; Ingebritsen et al., 2001).

Es importante mencionar que la cuestión de la presencia de dos fluidos parentales diferentes ha sido planteada con base en la correlación Cl/B. Si esa hipótesis resulta correcta, la exactitud de la estimación del potencial geotérmico del Tacaná estará afectada porque el método de Ellis & Wilson (1955) no toma en cuenta los sistemas que tienen más de un fluido magmático “parental”. Bibby et al. (1995) ya mostraron que, con la presencia de más de un fluido parental, los flujos de Cl podrían proporcionar estimaciones erróneas.

Capítulo 5. RECAPUTILACIÓN PARTE I

Caracterización geoquímica del sistema volcánico-hidrotermal del Tacaná

El Tacaná (4100 msnm) es el volcán ubicado más al norte del arco volcánico centroamericano. Alberga un sistema volcánico-hidrotermal caracterizado por un campo fumarólico de baja temperatura a 3600 msnm y varios grupos de manantiales ubicados, la mayoría, en el flanco NO del volcán (~1500 - 2000 msnm): ACT, Toquían, Barillas, Barrio de la Laguna, Zarco y MN. Los manantiales termales descargan aguas ricas en $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ ($> 1 \text{ g L}^{-1}$) con un rango de temperatura entre 25 y 63°C y un pH casi neutro (~6). En la parte sur, otro grupo de manantiales, La Calera, descarga aguas más ácidas (pH < 6) y caracterizadas por una composición $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$. Algunos manantiales (ACT, Toquían, La Calera) se caracterizan por gases burbujeantes cuya composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (~ -3.5‰) es representativa de una contribución magmática.

La caracterización geoquímica de las aguas del Tacaná se realizó por medio de la composición en elementos mayores, trazas y los datos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$, δD , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permitiendo distinguir 4 tendencias en el seno de los manantiales.

El primer grupo se constituye de manantiales ACT y Toquían mientras el segundo de Barillas, Barrio de la Laguna y Zarco. El grupo 1 presenta temperaturas ($>44^\circ\text{C}$), concentraciones en Cl, SO_4 y HCO_3 ($\text{TDS} >2750 \text{ mg L}^{-1}$) y un cociente Cl/B más alto que el grupo 2 ($T = 30\text{-}45^\circ\text{C}$; $\text{TDS} >1400 \text{ mg L}^{-1}$). El diagrama $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ muestra que todos los manantiales tienen un origen meteórico y que las zonas de recarga del grupo 1 y 2 se ubican ~ 500m arriba de la altitud de descarga de los manantiales.

El tercer grupo está compuesto por el manantial La Calera debido a su ubicación opuesta a la del grupo 1 y 2, su pH más ácido (<6) y temperatura más fría (~25.7°C).

En abril de 2014, se descubrió un nuevo manantial ubicado ~ 500m debajo de los otros dos grupos de manantiales, descargando agua tipo Na-Cl ($\text{Na+K} >1.5 \text{ g L}^{-1}$; $\text{Cl} >1.4 \text{ g L}^{-1}$) y teniendo un nivel de neutralización significativamente más avanzado que los otros manantiales. El nuevo manantial forma un cuarto grupo representando el acuífero neutro-cloruro profundo.

En resumen, el sistema volcano-hidrotermal del Tacaná presenta una estructura estratificada (De La Cruz-Reyna et al., 1989) compuesta de un acuífero profundo neutro y enriquecido en Cl que descarga sus aguas en la unión entre el basamento granítico y la roca andesítica. Una cámara magmática ubicado a una profundidad de ~ 6 km (Mora et al., 2013) genera gases magmáticos, principalmente H₂S y CO₂. Estos gases se disuelven en el acuífero profundo y forman el fluido HCO₃-SO₄. Este fluido, antes de descargarse en superficie, se mezcla con agua meteórica que se infiltra en las partes altas del volcán y forma dos acuíferos superficiales, el acuífero del grupo 1 y el del grupo 2. La Calera forma un tercer acuífero superficial por su ubicación opuesta. Todos los acuíferos están ubicados en el horizonte volcánico como lo demuestran los valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de los manantiales.

Estimación del potencial geotérmico del sistema volcánico-hidrotermal del Tacaná

Cada manantial es drenado por un río que incorpora sus aguas al Río Coatán, drenaje principal de la descarga de aguas termales del sistema volcánico-hidrotermal. Los flujos de solutos y de calor liberados por los manantiales fueron estimados con el método de inventario de cloro. La descarga total de cloro por parte de los manantiales fue estimada en 14.8 g s⁻¹ y el flujo de calor liberado por esa vía en ~9.5 MW.

El flujo de calor liberado por la desgasificación difusa del suelo fue estimado en ~4.3 MW lo que corresponde a un flujo de vapor de < 100 t d⁻¹. Esta estimación se realizó a partir de mediciones de flujos difusos de CO₂ en el domo San Antonio.

El flujo de calor advectivo liberado por el reservorio profundo fue estimado en ~26 MW. Sin embargo, el flujo total de cloro medido en el drenaje principal es 4 veces más alto (~59 g s⁻¹) que el flujo de cloro medido en cada manantial termal. Esto último significa que existe una descarga termal no descubierta en la zona y que el flujo de calor por parte de los manantiales en el volcán Tacaná es significativamente más alto y depende tanto del contenido de cloro como de la temperatura de las aguas termales desconocidas. Si la concentración de cloro en estas aguas termales desconocidas no sobrepasa 540 mg L⁻¹ y si la temperatura de descarga es de 50°C, entonces el flujo de calor advectivo por parte

RECAPITULACIÓN PARTE 1

de los manantiales puede ser estimado por lo menos en ~ 22 MW y el flujo total de calor (advectivo) correspondiente en ~ 100 MW.

PARTE 2

**MODELACIÓN NUMÉRICA DEL
SISTEMA HIDROTÉRMAL DEL
VOLCÁN TACANÁ**

Capítulo 6. INTRODUCCIÓN A LA MODELACIÓN NUMÉRICA

CAPÍTULO 6. INTRODUCCIÓN A LA MODELACIÓN NUMÉRICA

6.1	GENERALIDADES	6-62
6.2	OBJETIVOS	6-64
6.3	CÓDIGO TOUGH2.....	6-64
6.3.1	FLUJO DE FLUIDOS	6-65
6.3.2	BALANCE Y FLUJO DE MASA.....	6-66
6.3.3	BALANCE Y FLUJO DE ENERGÍA.....	6-67
6.3.4	DISCRETIZACIÓN TEMPORAL Y ESPACIAL.....	6-68

6.1 GENERALIDADES

Numerosos análisis han sido realizados sobre sistemas volcánico-hidrotermales (Lister, 1980; Norton, 1984; Elderfield & Schultz, 1996; Kelley et al., 2002; German & von Damm, 2003; Pirajno & van Kranendonk, 2005) enfocados principalmente a procesos químicos, físicos y biológicos que ocurren en ellos. No obstante, su dinámica interna sigue siendo poco entendida por, entre otros, los costos muy elevados de las perforaciones, las cuales nos permiten obtener datos subsuperficiales de los sistemas (Fridleifsson & Elders, 2005). Por otro lado, una herramienta que en las últimas dos décadas ha sido muy utilizada para elucidar varias hipótesis que persistían sobre los parámetros termo-físicos (estructura, composición de fluido, distribución de permeabilidad y porosidad de la roca, flujos de masa-energía del sistema, distribución de temperatura y presión, etc.) de los sistemas hidrotermales es la modelación numérica.

En la actualidad, TOUGH (*'Transport of Unsaturated Groundwater and Heat'*, Pruess, 1988; Pruess et al., 1999), FEHM (*'Finite Element Heat and Mass Transfer'*, Zyvoloski et al., 1997), y HYDROTHERM (Hayba & Ingebritsen, 1994), son códigos multifásicos y multicomponentes ampliamente utilizados con una gran diversidad de aplicaciones tales

como problemas ambientales, captura y secuestro de CO₂, explotaciones geotérmicas y mineras (O'Sullivan et al., 2001; Pruess, 2008; Oldenburg & Rinaldi, 2011). Dado que los fluidos hidrotermales coexisten en un amplio rango de temperaturas en fase acuosa, gas, bifase o fluidos supercríticos, la precisión de la simulación numérica depende del nivel de detalles investigados y su complejidad puede variar de un modelo muy sencillo involucrando únicamente los flujos de calor y agua, a modelos complejos tomando en cuenta una gran serie de parámetros.

La investigación sobre los flujos de fluidos dentro de edificios volcánicos con códigos multifásicos y multicomponentes se vuelve cada vez más común (Chiodini et al., 2003; Todesco et al., 2003a, b, 2004, 2010; Todesco & Berrino, 2005; Hurwitz et al., 2007; Todesco, 2009; Hutnak et al., 2009; Rinaldi et al., 2009, 2010, 2011, 2014; Peiffer et al., 2015, 2018; Byrdina et al., 2013).

El presente trabajo fue realizado utilizando el código TOUGH2 (Pruess et al., 1999), el cual nos permitió modelar flujos de calor y fluidos multicomponentes y multifásicos en medios porosos y fracturados. TOUGH2 es capaz de resolver ecuaciones de balance de masa y energía con el método integral de diferencias finitas. Por eso, se implementaron varios módulos (EOS, '*equations of state*'), incluyendo las propiedades termofísicas de los fluidos necesarias para ensamblar las ecuaciones de balance de masa y energía. Se utilizó para este trabajo el módulo ECO2N V2.0, el cual nos permitió describir el sistema hidrotermal conteniendo H₂O, CO₂ y NaCl (Pan et al., 2015). TOUGH2 no toma en cuenta las reacciones químicas de precipitación de minerales o disolución de la roca, ni las deformaciones de la roca. Sin embargo, nuevos códigos de la familia TOUGH incluyen el transporte reactivo de fluidos (TOUGHREACT, Xu & Pruess, 2001) y la mecánica de la roca (TOUGH-FLAC, Rutqvist et al., 2002). Un último código, iTOUGH2 (Finsterle, 2007), proporciona un modelo inverso del código TOUGH2. iTOUGH2 mide la diferencia entre los datos de salida modelados con TOUGH2 y los datos observados. Luego, un algoritmo de minimización proporciona nuevos parámetros de entrada para mejorar la exactitud del modelo.

6.2 OBJETIVOS

El objetivo general de la segunda parte de la tesis es inferir mediante modelación numérica las condiciones fisicoquímicas que prevalecen dentro del acuífero del Tacaná a partir de la información obtenida por muestreo geoquímico como:

- temperatura, salinidad y descarga de los manantiales;
- composición química de las fumarolas;
- flujo difuso de CO₂ medido en el domo San Antonio;
- temperatura del reservorio profundo estimada por geotermometría de solutos y gases.

Además, la información disponible en literatura, principalmente sobre las características de las rocas que componen el edificio volcánico.

En este trabajo, se intentará:

- 1- Reproducir mediante un análisis de sensibilidad de los parámetros de entrada del modelo los flujos de agua y CO₂ medidos en la superficie del volcán.
- 2- Caracterizar de manera general la relación entre los valores de flujos de fluido medidos en superficie y las condiciones hidráulicas (permeabilidad y porosidad), térmicos, químicos y geológicos del volcán.
- 3- A partir del análisis de sensibilidad, definir cuál es el estado natural actual del volcán. Por último,
- 4- Simular un escenario de aumento de la actividad volcánica con el fin de determinar en dónde y después de cuánto tiempo se observa un aumento en los flujos de CO₂ en superficie.

6.3 CÓDIGO TOUGH2

TOUGH2 resuelve las ecuaciones de balance de masa y energía (VI.1) que describen el flujo de calor y fluidos en sistemas multifásicos:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_n} M^K dV_n = \int_{\Gamma_n} \mathbf{F}^K \cdot \mathbf{n} d\Gamma_n + \int_{V_n} q^K dV_n \quad (\text{Ec. VI.1})$$

La ecuación continua (1) describe de manera simultánea el balance de masa y energía. Las integrales se resuelven sobre subdominios de volumen V_n (m^3) los cuales se conectan entre ellos por una superficie Γ_n (m^2). M_K , representa el término de masa o energía en cada volumen ($kg\ m^{-3}$), con $K = 1, \dots, NK$ para los componentes de masa (agua, aire, CO_2 , solutos, ...), y $K = NK + 1$ el componente de calor. \mathbf{F}_K , es un término de flujo másico o de calor ($kg\ m^{-2}\ s^{-1}$) que entra a cada bloque de la malla, mientras q es un término de fuga o fuente de masa o calor ($kg\ m^{-3}\ s^{-1}$), y \mathbf{n} , un vector normal a superficie Γ_n .

6.3.1 Flujo de fluidos

El flujo de fluidos en medios porosos se considera como Darciano. La ley de Darcy (1856) relaciona el flujo de fluidos a las fuerzas causando su movimiento y muestra que el flujo de agua por unidad de área (F) depende del gradiente de presión (∇p) así como de la gravedad. La forma general de la ley de Darcy se escribe:

$$F = -\kappa \frac{\rho}{\eta} (\nabla p - \rho g) \quad (Ec. VI.2)$$

Con κ , permeabilidad absoluta (m^2); ρ , densidad del fluido ($kg\ m^{-3}$); y η , viscosidad del fluido ($Pa\ s$). El vector g es la aceleración de la gravedad.

Esta ecuación es válida si el fluido presenta una sola fase. No obstante, en los sistemas hidrotermales, coexisten fluidos en fase acuosa y gas en un mismo poro. Las dos fases entran en competición lo que causa una disminución de flujo de las fases. Para tener en cuenta esa característica, la ecuación VI.2 se reformula introduciendo la permeabilidad relativa $\kappa_{r\beta}$ (Helmig, 1997):

$$F_\beta = -\kappa \frac{\kappa_{r\beta} \rho_\beta}{\eta_\beta} (\nabla p_\beta - \rho_\beta g) \quad (Ec. VI.3)$$

Con κ , permeabilidad absoluta de la roca (m^2); ρ_β , η_β y p_β , densidad ($kg\ m^{-3}$), viscosidad ($Pa\ s$) y presión de la fase β (Pa), respectivamente. $p_\beta = p + p_{c\beta}$; con p , una presión de referencia y $p_{c\beta}$, presión capilar.

6.3.2 Balance y flujo de masa

En geoquímica, la denominación “fluidos hidrotermales” se refiere tanto a la fase acuosa como a la fase gas. La fase acuosa se compone principalmente de agua con solutos disueltos. Mientras la fase gas, de vapor de agua y en bajas concentraciones, otros gases tales como CO₂, H₂S, HCl. Para modelar matemáticamente el flujo multicomponente y multifásico, se tiene que tomar en cuenta la fracción másica de cada elemento k en la fase β y se expresa como:

$$M^k = \phi \sum_{\beta} S_{\beta} \rho_{\beta} \chi_{\beta}^k \quad (\text{Ec. VI.4})$$

Con S_{β} , saturación de la fase β (vol%); χ_{β}^k , fracción másica del componente k en la fase β (wt%).

Luego, el flujo másico advectivo se escribe como la suma de fases:

$$F_{adv}^k = \sum_{\beta} \chi_{\beta} F_{\beta} \quad (\text{Ec. VI.5})$$

Con F_{β} expresado como en el Ec. VI.3.

El flujo másico ocurre también de manera difusa (Ingebritsen y Sanford, 1998). El flujo difusivo se expresa según la ley de Fick:

$$F_{dif} = -d_{\omega} \nabla C \quad (\text{Ec. VI.6})$$

Con d_{ω} , coeficiente de difusión molecular en el agua ($m^2 s^{-1}$); y C , concentración del soluto ($mol L^{-1}$).

La ley de Fick describe la difusión de solutos presentes en alta concentración en una sola fase acuosa con el supuesto de un estado estacionario.

Por lo tanto, considerando un fluido multicomponente y multifásico y un medio anisotrópico, el transporte másico difusivo de un elemento k en la fase β se reescribe:

$$F_{\beta}^k = -\Phi\tau_0\tau_{\beta}\rho_{\beta}d_{\beta}^k\nabla X_{\beta}^k \quad (\text{Ec. VI.7})$$

Con Φ , porosidad (%); $\tau_0\tau_{\beta}$, tortuosidad; ρ_{β} , densidad (kg m^3); d_{β}^k , coeficiente de difusión del componente k en la fase β ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); y X_{β}^k , fracción másica del componente k en la fase β (wt%).

Consecuentemente, para condiciones bifásicas, el flujo difusivo total se escribe:

$$F^k = -\sum_{ac}^k \nabla X_l^k - \sum_g^k \nabla X_g^k \quad (\text{Ec. VI.8})$$

Con $\sum_{\beta}^k = \Phi\tau_0\tau_{\beta}\rho_{\beta}d_{\beta}^k$, coeficiente de difusión multifásica combinando todas las características físicas de la roca.

En conclusión, considerando el transporte advectivo y difuso, el balance de masa de cada componente se expresa:

$$\frac{\delta M^k}{\delta t} = -\nabla \cdot (F^k) + q^k \quad (\text{Ec. VI.9})$$

Con $F^k = F_{adv}^k + F_{dif}^k$ ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$), y q^k representa la contribución de masa por fuente o fuga de fluido ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

No obstante, ya que el transporte de masa por difusión es un mecanismo de transporte más lento que la advección, no se toma en cuenta en las simulaciones.

6.3.3 Balance y flujo de energía

El transporte de calor ocurre, principalmente, de manera conductiva y advectiva. No obstante, la transferencia de energía se produce también por cambio de fases (evaporación y condensación). La fórmula general de balance de energía considera un medio poroso con una roca de densidad ρ_R y un calor específico C_R , un fluido de densidad ρ_f y energía interna u_f , la cual se describe como:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho_f u_f + (1 - \phi) \rho_R C_R T] = q + Q \quad (\text{Ec. VI.10})$$

Con ϕ , porosidad (%); $q (= q_c + q_a)$, flujo de calor (q_c , flujo de calor conductivo; q_a , flujo de calor advectivo) ($J s^{-1}$); Q , la ganancia o pérdida de calor por fuente o fuga de fluido a través de un volumen ($kg m^{-3} s^{-1}$).

El flujo de calor conductivo deriva de la ley de Fourier y está asociada al gradiente de temperatura ∇T :

$$q_c = -\lambda \nabla T \quad (\text{Ec. VI.11})$$

Con λ , conductividad térmica de la roca ($W m^{-1} K^{-1}$).

El transporte advectivo de calor se atribuye únicamente al flujo del fluido:

$$q_a = h_f F \quad (\text{Ec. VI.12})$$

Con F , flujo de fluido ($kg s^{-1}$); y h_f , entalpía del fluido ($J kg^{-1}$).

En un sistema multifásico, se describe como:

$$q^h = -\lambda \nabla T + \sum_{\beta} h_{\beta} F_{\beta} \quad (\text{Ec. VI.13})$$

Con λ , conductividad térmica ($W m^{-1} K^{-1}$); ∇T , gradiente de temperatura (K); h_{β} , entalpía específica de la fase β ($J kg^{-1}$); y F_{β} , flujo másico de fluido de la fase β ($kg s^{-1}$) (Ec.VI.3).

6.3.4 Discretización temporal y espacial

La ecuación continua VI.1 es discretizada en tiempo y espacio usando el método de diferencias finitas (Edwards, 1972; Narasimhan & Witherspoon, 1976). La discretización permite transformar ecuaciones diferenciales continuas en espacio y tiempo en ecuaciones algebraicas discretas en espacio y tiempo que se resuelven numéricamente. En tal sentido, se discretiza el tiempo en intervalos que deben ser adecuados para captar

los cambios de solución; y se divide el dominio en un número finito de subdominios con el fin de definir una malla numérica en la cual las variables son calculadas en cada posición discreta, en cada intervalo de tiempo discreto.

La forma más simple de representar derivadas es aproximarlas por expresiones finitas basadas en los valores de las variables dependientes en los nodos de la malla. Con este método, los términos de la Ec. VI.1 se aproximan a:

$$\int_{V_n} M^k dV = V_n M_n^k \quad (\text{Ec. VI.14})$$

$$\int_{\Sigma_n} F^k \cdot n d\Gamma = \sum_m A_{nm} F_{nm}^k \quad (\text{Ec. VI.15})$$

Con M_n^k , valor promedio de M^k (kg m^{-3}) en un volumen finito V_n (m^3); y F_{nm}^k , valor promedio del componente normal del vector F ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) sobre el segmento A_{nm} entre dos subdominios V_n y V_m .

La geometría utilizada en el método de diferencias finitas se encuentra en la figura VI.1.

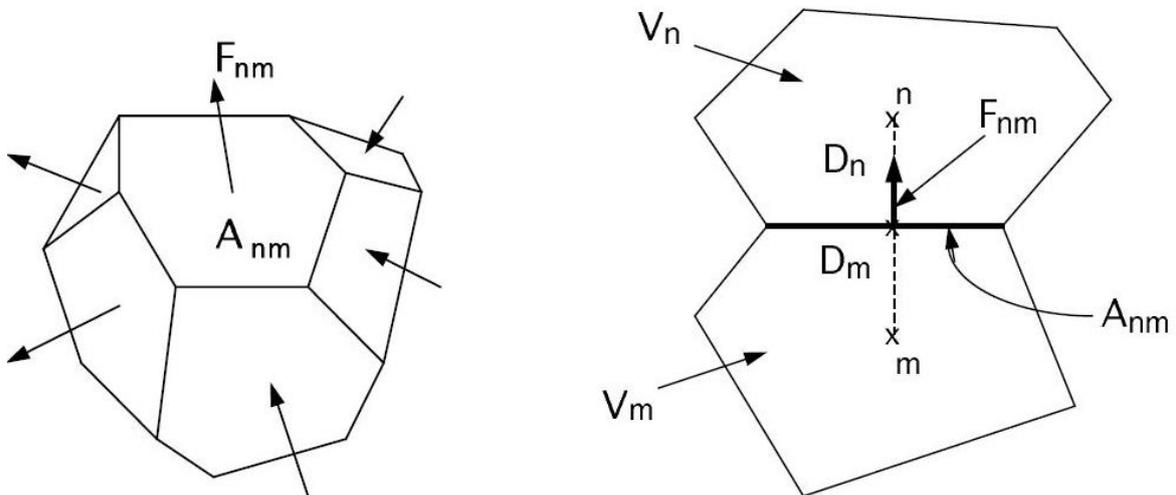


Figura VI.1. Discretización espacial y datos de geometría del método de diferencias finitas (Pruess et al., 1999).

Sustituyendo las ecuaciones VI.14 y VI.15 en la ecuación general VI.1, se obtiene una ecuación diferencial ordinaria de primer orden:

$$\frac{dM_n^k}{dt} = \frac{1}{V_n} \sum_m A_{nm} F_{nm}^k + q_n^k \quad (\text{Ec. VI.16})$$

Se discretiza el tiempo por diferencia finita de primer orden, y los términos de flujo y fuente/fuga (Ec. VI.16) son calculadas en cada nueva etapa de tiempo, $t^{k+1} = t^k + \Delta t$, para obtener una estabilidad numérica necesaria para un cálculo eficiente del flujo multifásico.

Capítulo 7. CONDICIONES INICIALES Y SIMULACIÓN BASE

CAPÍTULO 7. CONDICIONES INICIALES Y SIMULACIÓN BASE

7.1	GEOMETRÍA DE LA MALLA.....	7-73
7.2	CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA.....	7-75
7.3	SIMULACIÓN BASE.....	7-78
7.3.1	DESCRIPCIÓN DE LOS DATOS DE ENTRADA Y SALIDA.....	7-80
7.3.2	COMPARACIONES CON LAS OBSERVACIONES DIRECTAS	7-85
7.3.3	¿MANANTIALES GUATEMALTECOS?.....	7-89

Varios parámetros geoquímicos observables en superficie dependen directamente de la dinámica de circulación de los fluidos hidrotermales. TOUGH2 permite modelar varios de estos parámetros tales como el caudal total de los manantiales y su temperatura promedio, temperatura de las fumarolas, así como su composición y descarga total de gas. Utilizando estos parámetros comparamos los valores simulados a los valores medidos en campo con el fin de estimar los datos de entrada. En este capítulo, se presenta el modelo más cercano a los datos observados en superficie. A partir de éste '*modelo base*', en el capítulo 8, se mostrará cómo: 1) las propiedades de la roca, 2) la composición del fluido de entrada, y 3) la temperatura y presión adentro de la malla afectan los datos de salida.

En TOUGH2, los datos de entrada se dividen en varias partes (Fig. VII.1), en cada una se especifica la información requerida para construir el modelo. La parte '*ROCKS*' caracteriza de manera física los diferentes dominios de la malla (permeabilidad, porosidad, conductividad térmica, densidad de la roca y capacidad térmica específica de la roca); la parte '*ELEME*' y '*CONNE*' procesan la información asociada a cada bloque, tal como, su ubicación, volumen, tipo de roca, distancia entre elementos; la parte '*GENER*' describe la producción o inyección de flujo de masa o de calor; la parte '*PARAM*' define los parámetros computacionales, tales como, etapas de tiempo, parámetros de convergencia, y otras opciones del código; y la parte '*INCON*' precisa las

CAPÍTULO 7. CONDICIONES INICIALES Y SIMULACIÓN BASE

condiciones iniciales asociadas a bloques específicos. Un esquema recapitulativo de la información requerida se muestra en la Figura VII.2.

```

*rcc3* ... Tacaná
ROCKS---1---*---2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7---*---8
 1  2  2600.0    0.05  1.0E-18  1.0E-18  1.0E-18    2.51   920.0
4.5e-10    0.0    2.51    0.0    0.0
 7    0.457    0.3    1.0    0.05
 7    0.457    0.0  5.105E-410000000.0    1.0
 2  2  2600.0    0.05  1.0E-18  1.0E-18  1.0E-18    2.51   920.0
4.5e-10    0.0    2.51    0.0    0.0
 7    0.457    0.3    1.0    0.05
 7    0.457    0.0  5.105E-410000000.0    1.0
 3  2  2600.0    0.05  1.0E-13  1.0E-13  1.0E-13    2.51   920.0
4.5e-10    0.0    2.51    0.0    0.0
 7    0.457    0.3    1.0    0.05
 7    0.457    0.0  5.105E-410000000.0    1.0
 4  2  2600.0    0.05  1.0E-13  1.0E-13  1.0E-13    2.51   920.0
4.5e-10    0.0    2.51    0.0    0.0
 7    0.457    0.3    1.0    0.05
 7    0.457    0.0  5.105E-410000000.0    1.0
 5  2  2600.0    0.05  1.0E-18  1.0E-13  1.0E-18    2.51   920.0
4.5e-10    0.0    2.51    0.0    0.0
 7    0.457    0.3    1.0    0.05
 7    0.457    0.0  5.105E-410000000.0    1.0

MULTI---1---*---2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7---*---8
 3  4  3  8
SELEC...2...3...4...5...6...7...8...9...10...11...12...13...14...15...16
 1                                     0  0  0  0  0  0  0  0
    .8      .8
START---1---*---2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7---*---8
-----1 MOP: 123456789*123456789*1234 -----5-----6-----7-----8
PARAM---1---*---2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7---*---8
 8 29999    201000300000200 03    4
    1.5768+10    2.e+02  4.e+14                -9.81
    1.E-5    1.E00                1.0    1.0
    1.e5                .00                1.0e-6                20.

ELEME
 1                                10.3000E+530.0000E+000.1000E+010.5000E+030.5000E+02-.1500E+03

```

Figura VII.1. Ejemplo de formato de datos de entrada de modelación en TOUGH2. Los números de 1 a 8 sirven de puntos de referencia.



Figura VII.2. Información de entrada requerida por TOUGH2 para construir el modelo.

7.1 GEOMETRÍA DE LA MALLA

Dado la falta de estudios geofísicos y, por lo tanto, de información estructural del volcán en profundidad, la elaboración de la malla se basó en estudios geológicos incluyendo levantamiento de cortes y mapas geológicos (García-Palomo et al., 2006; Macías et al., 2010). La malla, representa un corte transversal bidimensional pasando por la cima del Tacaná y siguiendo la topografía del volcán (Fig. VII.3). Se extiende lateralmente del NE al SO sobre 13 km (eje x) y verticalmente sobre 4 km (eje y), lo que corresponde a la altitud del volcán sobre el nivel del mar. Fue asignado un ancho de 6 km (eje z) a la malla para representar un volumen semejante al del complejo volcánico del Tacaná (TVC) (Fig. VII.4).

La malla está dividida en 3 dominios caracterizados por propiedades físicas diferentes (Fig. VII.4). Dos horizontes que representan la estratigrafía del volcán determinada por García-Palomo et al. (2006), en donde el basamento granítico y ignimbrítico de edad final Terciario - principio Cuaternario subyace en un horizonte más permeable compuesto de roca andesítica albergando al sistema hidrotermal. Un conducto volcánico se ubica debajo del domo San Antonio, el cual, es el más reciente del TVC, y considera un ancho correspondiente a la extensión del domo de ~ 400m. Se asume que el conducto fue altamente fracturado y, por lo tanto, presenta una alta permeabilidad. Es por la base de

CAPÍTULO 7. CONDICIONES INICIALES Y SIMULACIÓN BASE

este conducto que se inyecta el fluido profundo compuesto de agua, CO₂ y sal. La base se compone de 4 bloques llamados *de inyección*.



Figura VII.3. Corte transversal (línea roja) utilizado para definir la malla (imagen: Google Earth).

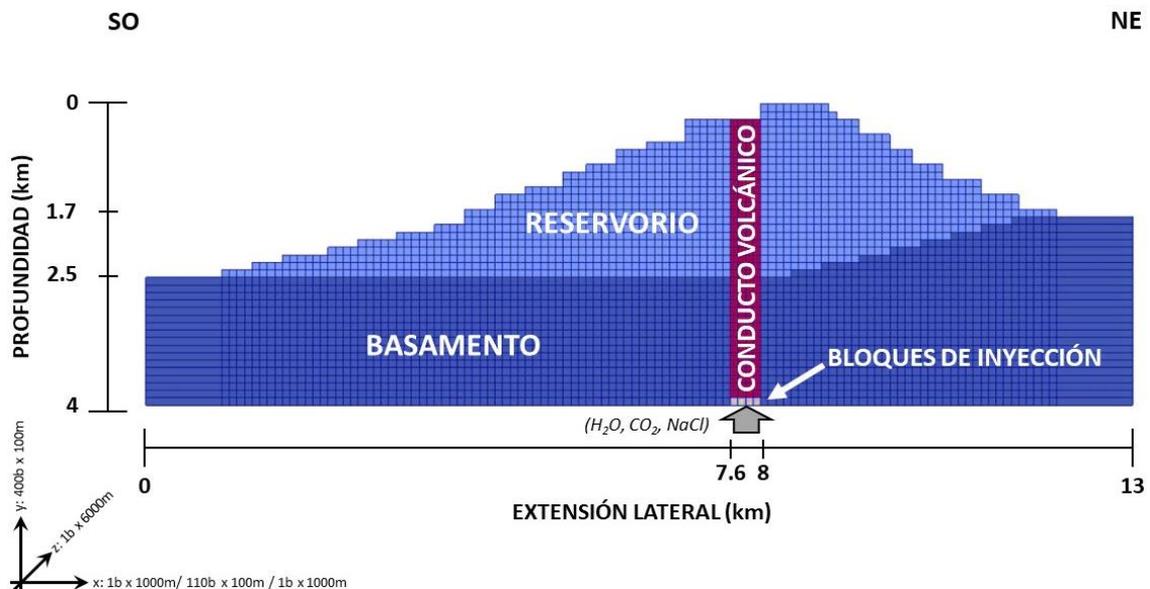


Figura VII.4. Representación esquemática del modelo 2D y de la discretización de la malla (número de bloques 'b' en las direcciones x, y, y z). La profundidad se determinó con respecto a la topografía del volcán. La flecha gris representa la inyección de un fluido compuesto de H₂O, CO₂ y NaCl.

7.2 CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA

Como condiciones iniciales, se estableció una presión de 1 bar y temperatura de 20°C en la capa superior del modelo. Se fijó una temperatura de 250°C en los bloques de inyección de la capa basal, correspondiendo a la temperatura del reservorio profundo estimada por geotermómetros. Debido a la topografía del volcán, se definió un gradiente horizontal de temperatura de ~ 15°C/km en la frontera inferior, generando una variación lineal de 145 a 250°C de los costados hacia el centro. Se definió una distribución inicial de presión hidrostática con una presión de 270 bares, así como un gradiente térmico de ~ 55°C en la base del conducto. La presión hidrostática en la frontera inferior va disminuyendo del centro hacia los costados como característica de su topografía, la cual juega un papel importante en los flujos de masa dentro del sistema. Se fijaron temperatura y presión en la frontera superior e inferior durante todas las corridas. La frontera superior se mantuvo abierta a flujos de masa o calor, mientras que la frontera inferior, así como, las laterales fueron impermeables a flujos de fluido, pero conductores de calor (Fig. VII.5).

Las fronteras con una presión y/o temperaturas fijas son denominadas '*tipo Dirichlet*'. En TOUGH2, una manera de fijar la presión y/o temperatura de los bordes es asignar un volumen muy grande a las celdas definiendo fronteras (p. ej. $V = 10^{50} \text{ m}^3$). De tal manera, sus condiciones termodinámicas no sufren cambios significativos por intercambio de fluido o calor con los bloques de tamaño finito constituyendo el dominio. La condición de Dirichlet se puede expresar mediante las siguientes ecuaciones:

$$P(x, y, z = 1, t) = P_0 \quad \forall x, y, t \quad (\text{Ec. VII.1})$$

$$T(x, y, z = 1, t) = T_0 \quad \forall x, y, t \quad (\text{Ec. VII.2})$$

Con P_0 y T_0 , presión y temperatura impuestas en las fronteras superior e inferior.

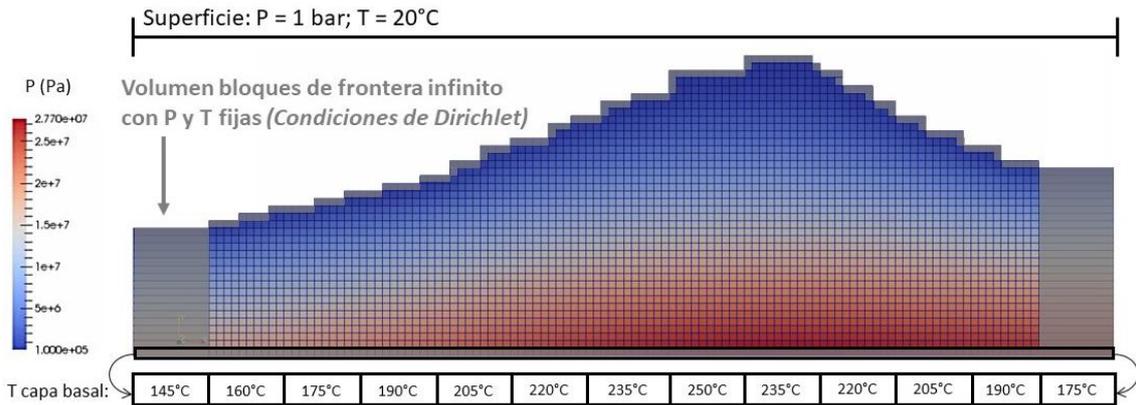


Figura VII.5. Esquema de las condiciones iniciales y de borde del modelo. Así como, la distribución de la presión hidrostática P (Pa).

Las propiedades físicas de la roca de los diferentes dominios se encuentran en las tablas VII.1 y VII.2. Debido a la falta de información, la determinación de las características de la roca se basó en literatura (Daly et al., 1966; Clark, 1966; Brace, 1980; Nathenson et al., 1982; Johnson & Olhoeft, 1984; Ingebritsen & Manning, 2010; Todesco et al., 2010). Se atribuyeron los mismos valores de densidad, porosidad, conductividad y calor específico a todos los dominios del modelo (Tabla 7.1) y esto, mediante valores de referencia (Fig. VII.6). Por otra parte, el modelo se mostró muy sensible a la permeabilidad. Dado que no existen datos de permeabilidad de la roca del Tacaná, se realizó un análisis de sensibilidad (ver Capítulo 8). La primera simulación se realizó con una distribución inicial de permeabilidades definidas a partir de valores de referencias (Fig. VII.7). Luego, se ajustaron los valores de permeabilidad hasta obtener datos simulados similares a los observados (Tabla 7.2).

Propiedades	Valores
Densidad (ρ)	2600 kg m ⁻³
Porosidad (Φ)	0.05
Conductividad (λ)	2.51 W m ⁻¹ K ⁻¹
Calor específico (C)	920 J kg ⁻¹ K ⁻¹

Tabla 7.1. Propiedades de la roca. La densidad, porosidad, conductividad y calor específico son iguales para todos los dominios.

	K_x	K_y	K_z
Basamento	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}
Reservorio	10^{-14}	10^{-14}	10^{-14}
Conducto	5.10^{-14}	5.10^{-14}	5.10^{-14}
Bloques de inyección	10^{-18}	5.10^{-14}	10^{-18}

Tabla 7.2. Valores de permeabilidad de la roca (m^2) para los diferentes dominios. Los bloques de inyección tienen permeabilidades bajas en las direcciones x/z con el fin de favorecer un flujo ascendente del fluido.

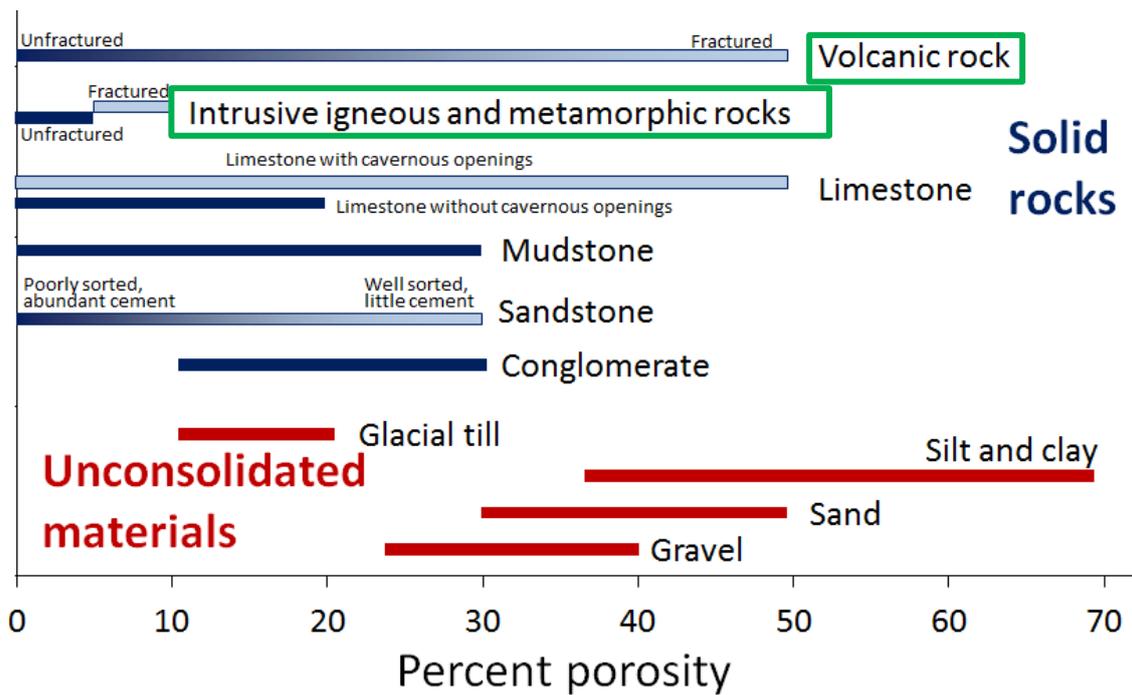


Figura VII.6. Valores típicos de porosidad para diferentes clases de rocas y materiales no consolidados (Earle, 2016). Se resaltan en verde los tipos de roca presente en el Tacaná.

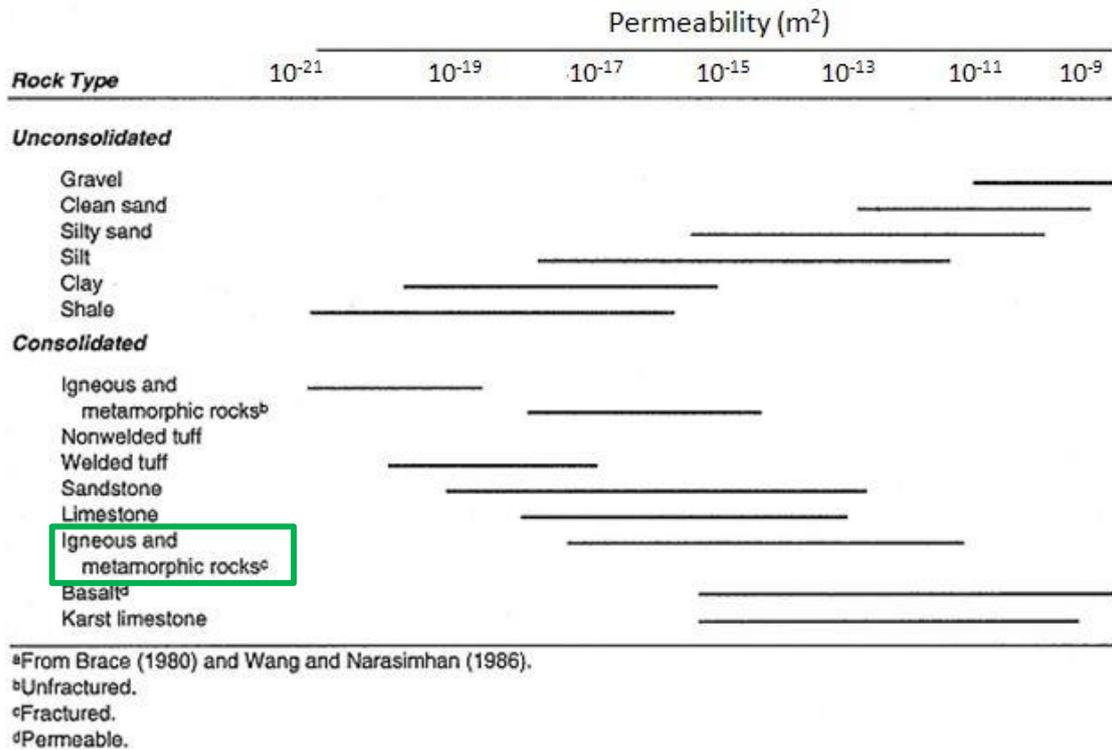


Figura VII.7. Valores típicos de permeabilidad para diferentes tipos de roca (Brace, 1980). Se encierran en verde los tipos de roca presente en el Tacaná.

7.3 SIMULACIÓN BASE

No existen observaciones directas del sistema profundo del volcán Tacaná. En este sentido, nuestra meta fue determinar la distribución de permeabilidad del sistema, y definir el flujo del fluido profundo (mezcla Na-H₂O/CO₂) que alimenta el sistema hidrotermal, para reproducir las observaciones superficiales (Tabla VII.3) obtenidas mediante varios trabajos de campo (ver parte 1). Para remediar la falta de información directa y calibrar el modelo, se utilizaron dos métodos, simultáneamente. (1) Para las permeabilidades y las concentraciones de CO₂ y salinidad en el fluido de entrada, se utilizó el método de prueba y error, es decir, se parte de una distribución inicial de permeabilidades para cada zona definida y concentraciones iniciales de CO₂ y salinidad, ajustando los parámetros de entrada hasta obtener valores de salida similares a los observados. Por último, los datos de entrada iniciales elegidos corresponden a valores de referencias encontrados en la literatura. (2) Existen dos formas de modelar un flujo de fluido con TOUGH2, las dos se basan en la ley de Darcy, la cual dice que un fluido fluye de mayor a menor presión. La primera consiste en establecer un flujo fijo (en kg s⁻¹) de

CAPÍTULO 7. CONDICIONES INICIALES Y SIMULACIÓN BASE

un componente determinado (H_2O y/o CO_2) en las celdas en las cuales se inyecta el fluido. Para mantener este flujo de inyección fijo durante la simulación, el código adapta automáticamente la presión de los boques de inyección. Esta inyección se realiza mediante un GENER. La segunda forma consiste en inducir un flujo de fluidos estableciendo una sobre presurización con respecto a la presión hidrostática en los bloques de inyección en el INCON. El código ajusta la tasa de inyección en el transcurso de la simulación en respuesta a la evolución del gradiente de presión. Debido a que no se conoce la tasa de inyección del fluido profundo, se tomó como mejor opción la b. Además, la figura VII.8 apoya esta elección puesto que la tasa de inyección de la simulación base se estabiliza en muy poco tiempo después del inicio de la corrida, lo que se aproxima a una inyección vía un GENER.

Observaciones superficiales	Valores
Caudal total manantiales	94 L s ⁻¹
TDS promedio manantiales	1948 mg L ⁻¹
Temperatura promedio manantiales (min. -máx.)	41°C (39-63°C)
Temperatura fumarolas	89°C
X _{H₂O} /X _{CO₂} fumarolas	85
Flujo difuso CO ₂ San Antonio	0.014 kg s ⁻¹
Flujo difuso H ₂ O San Antonio	1.15 kg s ⁻¹
Altitud descarga manantiales	1500-2500 msnm
Altitud descarga fumarolas	3500 msnm

Tabla VII.3. Datos utilizados para la calibración del modelo base.

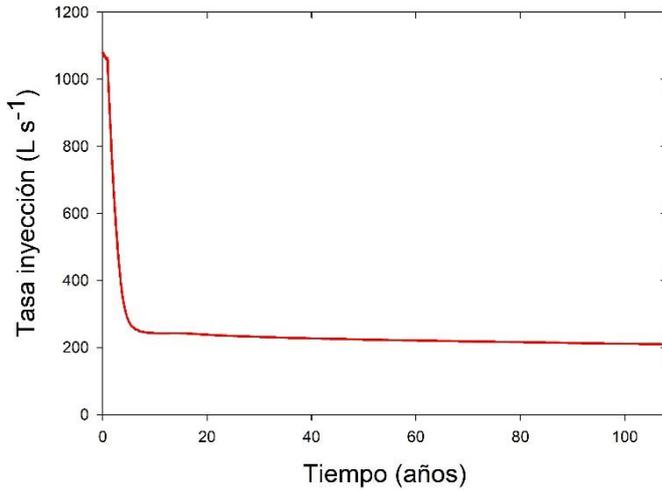


Figura VII.8. Tasa de inyección inducida por una sobre presurización de 40% con respecto a la presión hidrostática en el transcurso de la simulación. Se nota que la tasa se estabiliza muy rápido, lo que se acerca a una inyección mediante un GENER.

En este subcapítulo, se presentan los parámetros utilizados para construir el modelo base, y hacer una comparación de los resultados obtenidos con las observaciones directas. En el capítulo 8, se presentan diferentes análisis de sensibilidad con el fin de justificar los parámetros utilizados para el modelo base y ver la respuesta del sistema a las variaciones de éstos.

7.3.1 Descripción de los datos de entrada y salida

La Figura VII.9 resume los datos de entrada utilizados para el modelo base, así como los datos de salida, los cuales se discuten a continuación.

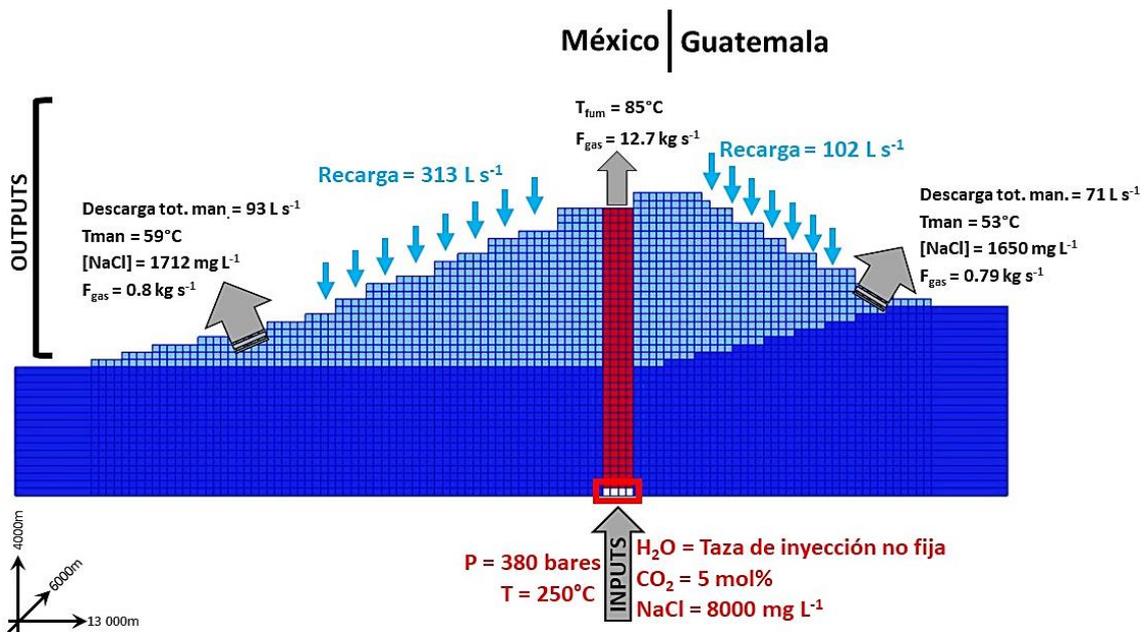


Figura VII.9. Datos de entrada de la simulación base establecidos y datos de salida calculados por TOUGH2.

Se estableció una temperatura de 250 °C en los bloques de inyección, lo que corresponde a la temperatura del sistema profundo estimada por geotermometría de solutos y gas. En éstos mismos bloques se definió una presión de 380 bares, lo que equivale a una sobrepresión de 30% con respecto a la presión hidrostática (~ 270 bares). Este valor se encuentra en el rango de sobre presurización observado en otros sistemas geotérmicos (Donaldson et al., 1983; Serpen, 2000; Serpen & Aksoy, 2005). Se inyectó un fluido con una concentración de 5 mol% de CO₂. Ésta última corresponde a las concentraciones de CO₂ sugeridas para sistemas volcánico-hidrotermales en los cuales la concentración en CO₂ está controlada por la interacción con los minerales de la roca encajonante (Silicato de Ca-Al) para formar minerales secundarios como la calcita (<10 mol%; Giggenbach et al., 1991). La solubilidad del CO₂ bajo las condiciones iniciales P-T (380 bares y 250 °C) de la base del conducto son de 4.9 mol% (Spycher & Pruess, 2010), por lo tanto, se inicia la inyección con una fase líquida y una fase gas (*fluido bifásico*). La fase líquida, en la inyección, está caracterizada por una salinidad de 8000 mg L⁻¹, valor que corresponde al doble de salinidad con respecto al manantial más concentrado del Tacaná (Manantial Nuevo; TDS ~ 3900 mg L⁻¹). La concentración fue determinada debido a la evidencia de una fuerte dilución (ver subcapítulo 3.2) del fluido profundo con agua meteórica. Posteriormente, se realizó un estudio preliminar (500 años) para determinar el tiempo en el cual el sistema se estabiliza, obteniendo como resultado que la recarga, descarga y flujo de gas se estabilizan a los 110 años mientras el flujo de gas total descargado por los manantiales es a los 300 años (Figura VII.10). No obstante, el valor de flujo de gas total de los manantiales a los 110 años (1.34 kg s⁻¹) difiere muy poco de su valor a los 300 años (1.72 kg s⁻¹) y, además, no se observa cambios en la distribución de temperatura y presión adentro del sistema de los 110 años a los 300 años. Por lo tanto, el periodo de simulación fue definido a los 110 años. Los resultados obtenidos se encuentran en las Figuras VII.9, 11, 12 y 13.

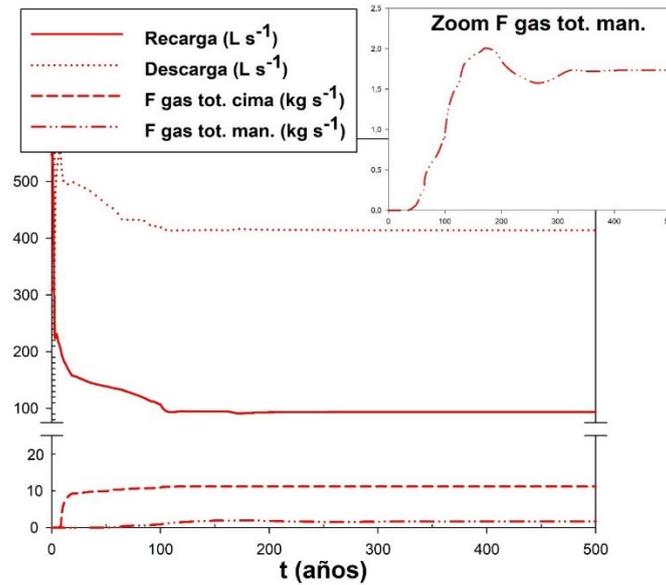


Figura VII.10. Evolución temporal de la recarga, descarga y flujo de gas total emitido en la cima. Los valores de salida se vuelven estables después de un periodo de 110 años de simulación.

La figura VII.11 muestra la distribución de temperatura en el sistema y la temperatura de la superficie del modelo (bloques ubicados debajo de la frontera superior), en la cual se pueden distinguir tres picos: 1) la descarga de los manantiales NO (México) con una temperatura simulada entre 44 y 59 °C; 2) la descarga fumarólica del domo San Antonio con una temperatura de 84 °C; y, 3) la descarga de manantiales del lado guatemalteco con una temperatura promedio de 54 °C. Sin embargo, no existe información sobre la presencia o ausencia de manantiales en la parte guatemalteca del volcán. La figura VII.12 muestra la distribución de la salinidad en el sistema, así como la salinidad del fluido descargado en superficie. De esta forma se observaron dos picos: 1) el primero corresponde a la descarga de los manantiales mexicanos con una concentración de 1700 mg L⁻¹; y 2) el segundo podría atribuirse a la descarga de manantiales existentes del lado guatemalteco con 1650 mg L⁻¹ de NaCl. La descarga de los manantiales mexicanos y guatemaltecos en las figuras VII.11 y 12 (vectores de flujo másico saliendo del sistema), se estimó en 93 y 71 L s⁻¹, respectivamente. La recarga total, en las figuras VII.11 y 12 (vectores entrando al sistema), se estimó en 415 L s⁻¹. La descarga y recarga son parámetros que se ajustan al cambiar los datos de entrada tales como la permeabilidad, la sobrepresurización del sistema con respecto a la presión hidrostática y la fracción molar de CO₂. La descarga se calculó sumando los flujos másicos saliendo de los bloques ubicados por debajo de la frontera superior entre 2000 y 2500 msnm, mientras que, para

CAPÍTULO 7. CONDICIONES INICIALES Y SIMULACIÓN BASE

la recarga se suma el valor de entrada de fluido a través de todos los bloques ubicados de bajo de la frontera superior.

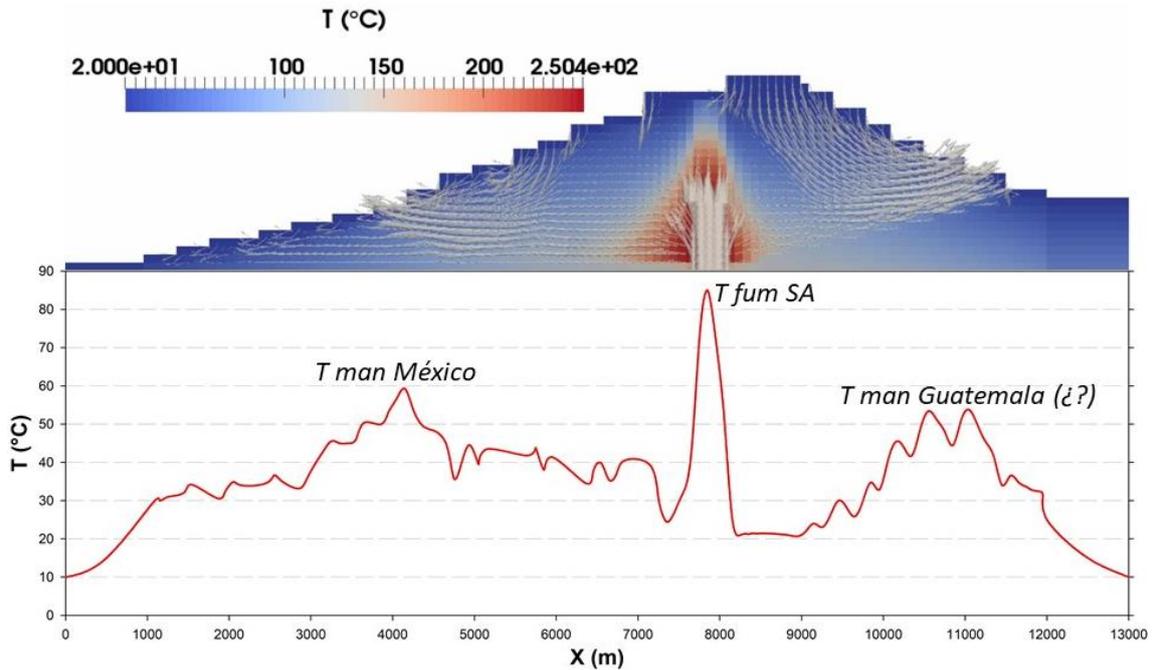


Figura VII.11. Distribución de la temperatura en el sistema y temperatura de la superficie del modelo. Los vectores representan el flujo de fluido adentro el sistema.

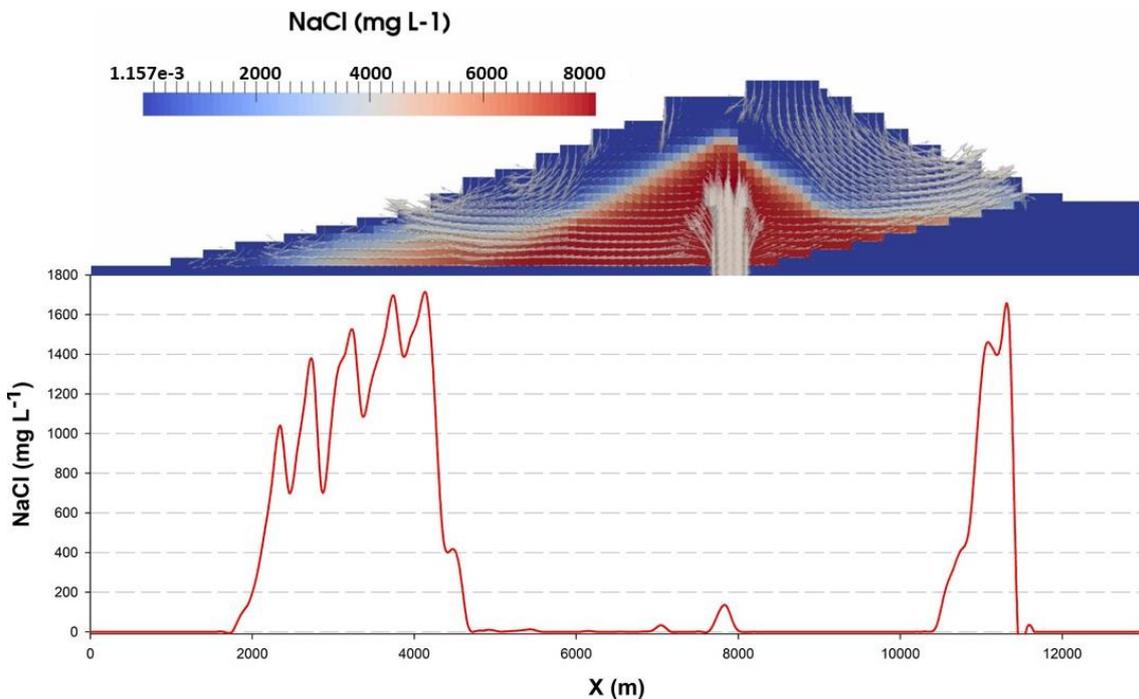


Figura VII.12. Distribución de la salinidad en el sistema y concentración en NaCl del fluido en la superficie. Los vectores representan el flujo de fluido dentro el sistema.

En la figura VII.13A se muestra la distribución de la saturación en gas del sistema, así como los flujos máscicos de gas (representado por vectores). Para las condiciones P-T de los bloques de inyección, el fluido ya está compuesto de una fase gas ($H_2O + CO_2$) en la base del conducto volcánico, aunque con una saturación muy baja ($\sim 8 \text{ vol\%}$). Por otra parte, cuando el fluido sube, la presión y temperatura disminuyen ocasionando que el CO_2 sea menos soluble y que aumenta la saturación en gas. La fase gaseosa migra principalmente hacia el domo San Antonio, en donde el flujo de gas simulado se estimó en 12.1 kg s^{-1} . Por el tipo de topografía de la zona, el gas migra igualmente lateralmente descargándose en los manantiales. En el campo, esta descarga lateral se manifiesta en forma de gases burbujeantes (*'gas libre'*). Sin embargo, una parte del gas se encuentra también en forma disuelta (*'gas disuelto'*). El flujo de gas total (libre + disuelto) en los manantiales tanto mexicanos como guatemaltecos se estimó en 0.8 kg s^{-1} , flujo mucho menor que el de la cima.

En la figura VII.13B se muestra la distribución del cociente molar H_2O/CO_2 de la fase gaseosa. En el conducto volcánico, el cociente oscila entre 0.4 y 0.6, mientras que, cuanto más se aleja del conducto, el cociente disminuye hasta valores cerca de cero, significando casi la totalidad del vapor se condensó y que la fase gas está compuesta de puro CO_2 .

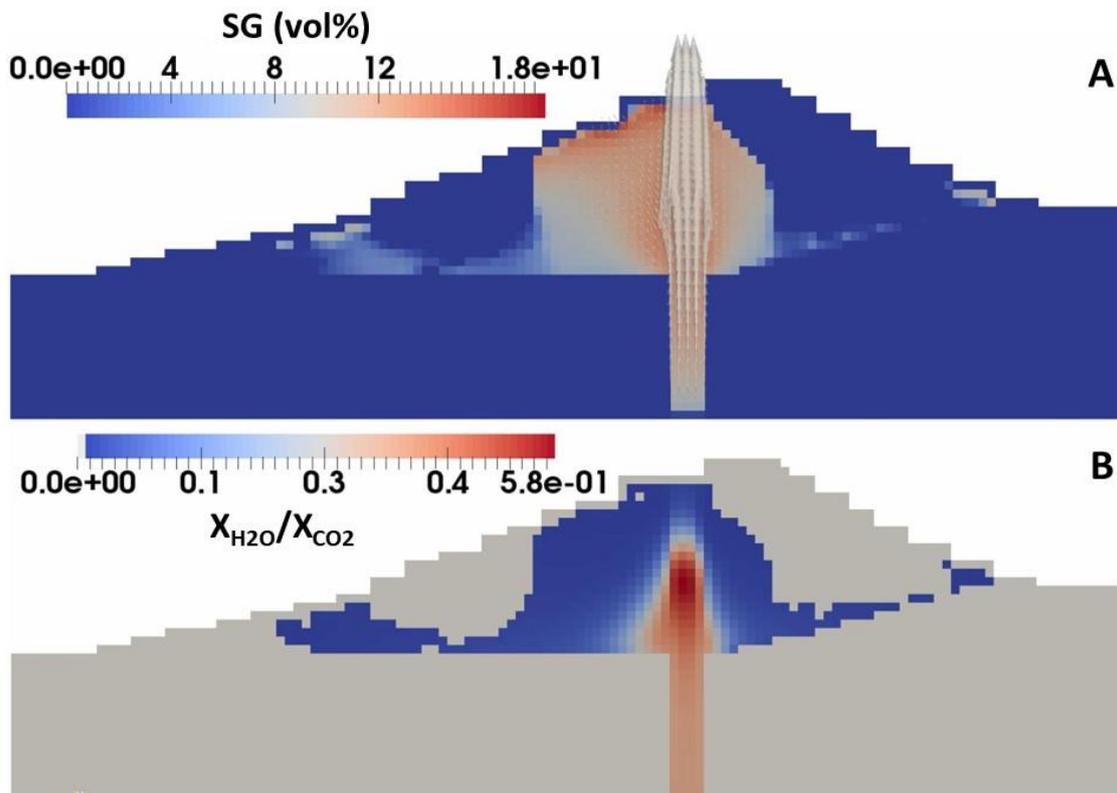


Figura VII.13. A. Distribución de la saturación en gas (SG) adentro del sistema y representación vectorial de los flujos de gas; B. Cociente molar H_2O/CO_2 de la fase gaseosa.

7.3.2 Comparación entre datos simulados y observados.

En la tabla VII.4 se muestra una comparación de los datos de salida simulados y observados.

	Observados	Simulados
Caudal total man. MX (L s ⁻¹)	94	93
TDS promedio man. MX (mg L ⁻¹)	1948	1700
Temp. promedio man. (min. -máx.) MX (°C)	51 (39-63)	51.5 (44-59)
Caudal total man. GT (L s ⁻¹)	¿?	71
TDS promedio man. GT (mg L ⁻¹)	¿?	1650
Temp. promedio man. GT (°C)	¿?	54
Temperatura fumarolas (°C)	89	85
X _{H2O} fumarolas SA (mol%)	98.8	36.7
X _{H2O} /X _{CO2} fumarolas SA	83	0.1
X _{H2O} /X _{CO2} manantiales	~ 0	~ 0
Flujo gas San Antonio (kg s ⁻¹)	¿?	12.1
Flujo gas tot. (libre + disuelto) man. MX (kg s ⁻¹)	0.51	0.76
Flujo gas tot. (libre + disuelto) man. GT (kg s ⁻¹)	¿?	0.78
Altitud descarga man. (msnm)	1500-2500	2300
Altitud descarga fumarolas (msnm)	3500	3500
Recarga (L s ⁻¹)	~ 824	415
Flujo de calor liberado por los manantiales (MW)	8.9	16.9
Flujo total de calor (MW)	26	225

Tabla VII.4. Comparaciones de los datos de salida simulados con respecto a los observados. TDS = Solidos Disueltos Totales; temp. = temperatura; man. = manantiales; GT = Guatemala; MX = México.

El modelo se ajusta de manera satisfactoria con los datos de caudal, TDS, temperatura de las fumarolas, manantiales y altitudes de descarga de los manantiales y fumarolas.

Sin embargo, se simuló una recarga de 50% menos con respecto a la recarga reportada. El valor de la recarga reportada fue calculado mediante datos de precipitación pluvial del INEGI. Ya que esta recarga consiste en una estimación y no en una medición directa en el campo, no será un criterio determinante para definir el modelo base. Se sabe que la cuenca hidrográfica del Tacaná en su totalidad posee una extensión de 737 km², pero solamente 367 se consideran como superficie de aportación (Instituto Estatal del Agua, Chiapas). Considerando una precipitación media anual de 2000 mm (INEGI) y una infiltración de 100%, la recarga de la cuenca entera sería de 23 274 L s⁻¹. No obstante, una fracción del agua de lluvia se pierde vía la evapotranspiración y el escurrimiento, por lo tanto, la infiltración no es total. Varios factores la controlan: 1- la textura del suelo; 2- la pendiente; y, 3- la cobertura vegetal (Chow, 1964) y se puede estimar según la relación (Ec. VII.3):

$$I = (1 - K_i) \times (K_p + K_v + K_{fc}) \times P \quad (\text{Ec. VII.3})$$

Con C , coeficiente de infiltración; I , infiltración (mm/año); P , precipitación (mm/año), K_i , fracción interceptada por el follaje; K_p , fracción que infiltra por efecto de pendiente; K_v , fracción que infiltra por efecto de cobertura vegetal; y K_{fc} , fracción que infiltra por textura del suelo.

Considerando los siguientes coeficientes (Chow et al., 1994):

- K_p de 0.6 para los pendientes fuertes (mayor de 7%)
- K_v de 0.18 para los bosques
- K_{fc} de 0.1 para un suelo compacto
- K_i de 0.2 para la retención de la lluvia por el follaje de un bosque denso

Se calculó una infiltración de 20% para la cuenca hidrográfica del Tacaná lo que corresponde a una recarga de 4654 L s⁻¹. Sin embargo, el modelo solo se extiende sobre 65.5 km². Tomando en cuenta únicamente la superficie del modelo, la recarga se estima en 824 L s⁻¹ contra 415 L s⁻¹ para la simulada.

El cociente molar H₂O/CO₂ simulado (0.1) de la fase gas descargándose en el domo San Antonio no concuerda con el cociente observado (83). Las fumarolas del domo están compuestas de 98.8 mol% de vapor de agua mientras su composición simulada presenta menos de 1 mol% de H₂O_(g). Esa discordancia se debe, entre otros, a la distribución de la

temperatura simulada adentro del sistema. De hecho, la presión simulada en los bloques debajo de los de frontera representando el domo San Antonio es de 3 bares. Bajo esa condición de presión, el agua entra en ebullición llegando a una temperatura de 133 °C ($T_{eb} = ([1/T_0] - [R \ln(P/P_0)/\Delta H_{vap}])^{-1}$, ecuación de Clausius-Clapeyron). No obstante, la temperatura simulada debajo el domo es menor de los 128 °C, la cual no es suficiente para tener el agua en fase gaseosa. Por lo tanto, esta fase en la cima solo contiene CO₂. La relación entre la temperatura y el cociente molar de H₂O/CO₂ se observa en la figura VII.14. El cociente más alto obtenido es de 0.58 correspondiendo a una concentración de 36.7 mol% de H₂O, la cual es significativamente menor a la concentración observada en las fumarolas del domo San Antonio (~ 98.8 mol%).

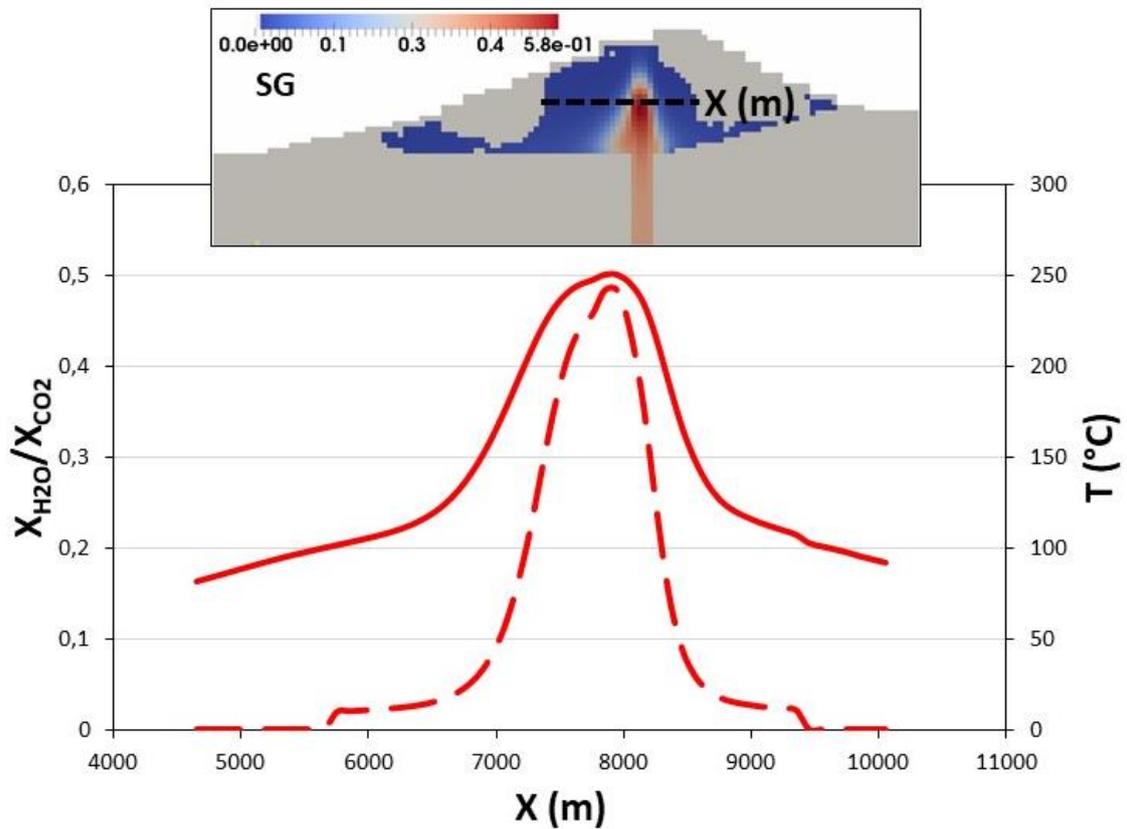


Figura VII.14. Evolución del cociente molar H₂O/CO₂ (línea discontinua) en función de la temperatura (línea continua) sobre un perfil vertical (línea discontinua negra en la malla).

Por otro lado, los manantiales con una temperatura máxima de 63 °C presentan una fase gaseosa compuesta de puro CO₂ que se descargan en forma de gases burbujeantes. El cociente molar H₂O/CO₂ de la fase gas de los manantiales obtenido con la modelación es casi nulo, lo que implica que esta fase está compuesta solo de CO₂. Por lo tanto, contrariamente al resultado X_{H_2O}/X_{CO_2} de la fase gas del domo SA que no corresponde a

las observaciones directas, el resultado de este parámetro para los manantiales coincide a los datos observados. La relación entre el cociente molar y la temperatura será discutida más en detalle en el subcapítulo 8.3.

El flujo de gas total de los manantiales observado en el campo es de 0.51 kg s^{-1} , se calculó multiplicando la concentración promedio de gas total de los manantiales ($0.124 \text{ mol kg}^{-1}$), empleando el método de Taran et al. (2005) (ver subcapítulo 3.2.2), con el caudal total de los manantiales (94 L s^{-1}). El flujo total de gas de los manantiales simulado con TOUGH2 es de 0.8 kg s^{-1} , el cual se encuentra en el mismo rango de valor que el flujo observado (0.51 kg s^{-1}). Sin embargo, si se toma en cuenta los flujos de gas libre y de gas disuelto por separado y no el flujo de gas total, los valores simulados no se ajustan a los flujos observados. El flujo de gas libre simulado es de 0.1 kg s^{-1} contra 0.44 y el flujo de CO_2 disuelto simulado es de 0.66 kg s^{-1} contra 0.05 . Lo anterior se explica por la discretización de la malla. De hecho, como la frontera superior es fija, se toman en cuenta los valores de los bloques debajo de la frontera y, al tener un tamaño de $100 \times 100 \text{ m}$, la presión que se encuentran en esos bloques no es de 1 bar , pero sube hasta 7 bares . A esas presiones, el $\text{CO}_{2(\text{g})}$ es más soluble y, por lo tanto, el flujo de CO_2 disuelto es más alto. Utilizando la ley de Henry, pudimos calcular la solubilidad máxima del CO_2 a 1 bar y 51.5°C (temperatura simulada de los manantiales), la cual es de 0.313 M . Multiplicando este valor por el caudal simulado, se obtiene el flujo de CO_2 disuelto a 1 bar , lo cual es de 0.13 kg s^{-1} , acercándose al valor observado.

En relación con los flujos de gas emitidos por el domo San Antonio, se simuló una emisión de $12.1 \text{ kg de gas s}^{-1}$. Debido a que se dispone solamente del flujo difuso de gas del domo San Antonio ($\sim 1 \text{ kg s}^{-1}$) y que no existen datos de flujo de gas emitido por las fumarolas, no se pudo hacer una comparación directa de los datos simulados con las observaciones. Por lo tanto, se utilizó el flujo total de calor advectivo (ver capítulo 4) para estimar el flujo de gas liberado en el domo SA y compararlo con el flujo simulado.

Se estimó el flujo total de calor advectivo profundo en 26 MW . El calor profundo se libera por conducción, advección, evaporación y radiación en las fumarolas, manantiales y zona de desgasificación difusa. El flujo de calor liberado por los manantiales y por la desgasificación difusa se estimó en 9.5 y 4.3 MW , respectivamente. Por lo tanto, de los 26 MW , 11.2 son liberados por fumarolas y perdidos por conducción. Debido a que el calor perdido por conducción no es conocido y partiendo de que no es significativa por la alta permeabilidad de la roca andesítica componiendo el reservorio, se realizó una

estimación del flujo de gas emitido por las fumarolas y, en consecuencia, esta estimación será determinada como un valor máximo. Considerando la conducción nula, se puede obtener el flujo de las fumarolas dividiendo los ~ 11.2 MW restantes por el calor latente a 89°C de las fumarolas ($= 2283 \text{ kJ kg}^{-1}$) (Chiodini et al., 2001; Chiodini et al., 2005; Chiodini et al., 2015). El flujo de gas saliendo de las fumarolas se estima en 4.9 kg s^{-1} . Tomando en cuenta el flujo de gas difuso del domo SA ($\sim 1 \text{ kg s}^{-1}$) y del campo fumarólico reactivado en 1986 ($\sim 1 \text{ kg s}^{-1}$), el flujo total de gas (difuso + fumarolas) emitido es de $\sim 6.9 \text{ kg s}^{-1}$. Este valor es prácticamente dos veces menor que el flujo simulado con TOUGH2 ($\sim 12.1 \text{ kg s}^{-1}$). No obstante, no se midieron los flujos de gas difuso en toda el área de la cima y, además, se sabe que el flujo total de calor advectivo es mínimo (ver capítulo 4). Por lo tanto, el flujo total de gas emitido por la cima es probablemente mayor a 6.9 kg s^{-1} .

El flujo de calor advectivo simulado liberado por los manantiales se estimó en 16.9 MW, el cual es casi el doble del valor observado (8.9 MW). Sin embargo, dado que existen grupos de manantiales desconocidos, el flujo de calor observado es probablemente superior de 8.9 MW y se podría acercarse al valor simulado. El flujo total de calor simulado en la base del conducto es de 225 MW el cual incluye el aporte advectivo así que conductivo. Este valor es mucho más elevado que el valor observado (26 MW). Sin embargo, nuestro modelo toma en cuenta el flujo de fluido profundo y el aporte conductivo, mientras que se estimó el potencial geotérmico profundo a partir del flujo de fluido descargado por los manantiales (Capítulo 4).

7.3.3 ¿Manantiales guatemaltecos?

Como ya fue mencionado en el subcapítulo anterior, no existe información con respecto a la presencia de manantiales en la parte guatemalteca del Tacaná.

Sin embargo, se conocen volcanes (p. ej. Ticsani, Ubinas, entre otros) que presentan, al igual del Tacaná, una disimetría del basamento (Byrdina et al., 2013) y, por lo tanto, un flanco más alto que el otro. Por lo anterior, dentro del sistema, el fluido fluye hacia las partes bajas del volcán y no se encuentran en manantiales en la parte alta de la disimetría. En conclusión, se podría pensar que no existe descarga de fluido del lado guatemalteco del volcán. No obstante, los resultados de la modelación contradicen esta hipótesis. De hecho, se simuló una descarga de 71 L s^{-1} en el flanco guatemalteco. Entonces, la

diferencia de altura no es el único parámetro que puede controlar la descarga del fluido en los flancos. En el caso del Tacaná, el contacto litológico entre el basamento y la roca andesítica aflora en superficie lo que induce un camino preferencial al fluido para descargarse en superficie incluso si existe una disimetría de los flancos. El modelo de Byrdina et al. (2013) no presenta contacto entre dos litologías diferentes, lo que podría explicar la no presencia de descarga de fluido en el flanco más alto. Los manantiales simulados presentan temperaturas, TDS, flujos de gas y caudales similares a los manantiales mexicanos (Tabla VII.4). Si las condiciones hidráulicas del flanco guatemalteco se asemejan a las condiciones planteadas en nuestro modelo, el potencial geotérmico del sistema hidrotermal profundo doblaría y pasaría de 26 MW a, prácticamente, 50 MW.

Capítulo 8. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

CAPÍTULO 8. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

8.1	EFFECTO DE LA PERMEABILIDAD	8-91
8.2	EFFECTO DE LA SOBREPRESURIZACIÓN	8-95
8.3	EFFECTO DE LA TEMEPATURA	8-97
8.4	EFFECTO DE LA FRACCIÓN MOLAR DE CO₂	8-98
8.5	ESCENARIO DE AUMENTO DE ACTIVIDAD VOLCANÍCA.....	8-102

En este capítulo, se presenta un análisis de sensibilidad de varios parámetros. En específico, se simula la respuesta del sistema (recarga, descarga, flujos de gas, cociente molar H₂O/CO₂, flujos de CO₂ disuelto, distribución de la temperatura) a los cambios de valores de permeabilidad, sobrepresurización, temperatura del reservorio profundo y fracción molar de CO₂. Para analizar la influencia de cada parámetro, se parte con el modelo base y se modifica solamente el parámetro a estudiar. Por ejemplo, cuando se analiza la sensibilidad a la permeabilidad, los otros parámetros se quedan inalterados. Para cada análisis de sensibilidad, la comparación de los escenarios se realiza tomando los resultados de cada uno a 110 años de simulación.

8.1 EFECTO DE LA PERMEABILIDAD

El propósito de este subcapítulo es entender la influencia de la permeabilidad sobre los flujos de calor y masa en el sistema y, así, definir su valor. Se tomaron en cuenta 5 escenarios (a, b, c, d y e): (a y d) presentan un conducto volcánico con la misma permeabilidad que el horizonte volcánico, pero los dos escenarios tienen valores diferentes (Tabla VIII.1). El sistema se encuentra gradualmente más impermeable yendo del escenario 'a' al escenario 'd'. El escenario 'c' corresponde a la simulación base.

Escenarios	a	b	c	d	e
Basamento	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}
Horizonte Volcánico	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	10^{-14}	10^{-15}
Conducto	10^{-13}	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	$5 \cdot 10^{-15}$

Tabla VIII.1. Permeabilidades (m^2) utilizadas en los diferentes escenarios de simulación. En los escenarios a y d, el conducto volcánico presenta la misma permeabilidad que el horizonte volcánico.

En la figura VIII.1, se muestran la respuesta del sistema, con respecto a la distribución de la temperatura y flujo de agua, al cambio de permeabilidad. Los resultados obtenidos presentan diferencias notables entre los 4 escenarios.

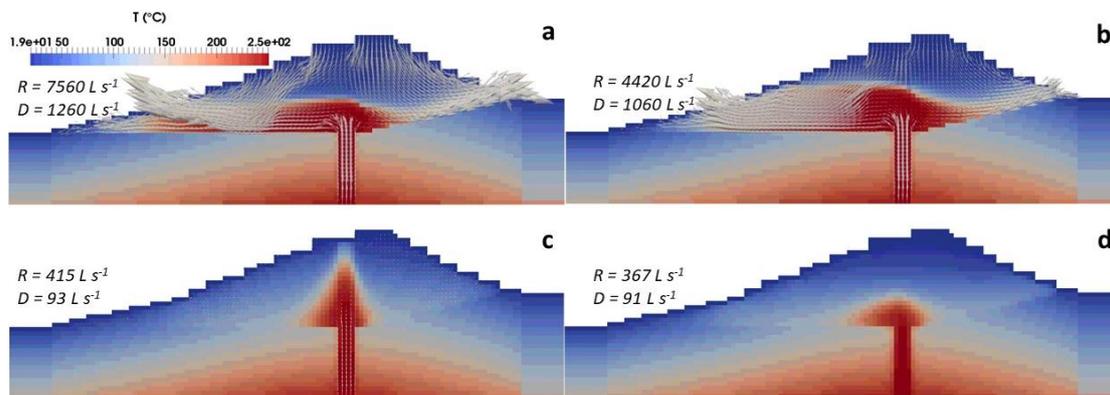


Figura VIII.1. Distribución de la temperatura y representación de los flujos de agua (vectores) de cada escenario. R = recarga; D = descarga.

El escenario 'a' presenta una recarga de 7650 L s^{-1} , valor muy elevado con respecto a la recarga inferida ($\sim 824 \text{ L s}^{-1}$). La descarga es también anormalmente elevada (1260 L s^{-1}). De igual manera, el escenario 'b' está caracterizado por una recarga (4420 L s^{-1}) y descarga (1060 L s^{-1}) afuera de los valores observados. Recargas tan altas se explican por la alta permeabilidad del horizonte volcánico y, por consiguiente, una recarga elevada implica una descarga elevada. Además, en esos dos escenarios, se observa que los flujos térmicos y de agua se descargan en la parte baja de los flancos y la parte somera no se calienta. Este fenómeno se debe a la alta topografía del volcán. De hecho, la presión es máxima debajo la cima en todos los modelos, pero este máximo aumenta cuando la recarga aumenta. Por lo tanto, en los casos de alta recarga como en los escenarios a y b, una sobrepresurización de 380 bares impuesta en los bloques de inyección no genera un gradiente de presión bastante importante para vencer la gravedad del propio fluido e

inducir un flujo ascendente de los fluidos hacia la parte alta del conducto y, por lo tanto, calentar el sistema somero.

El escenario ‘d’ equivale a la simulación base (escenario ‘c’), pero con un conducto volcánico menos permeable con respecto al horizonte volcánico. La diferencia principal entre ambos escenarios se refleja en la distribución de temperatura (Fig. VIII.1). El conducto más permeable del escenario base ‘c’ cree un camino preferencial a la fase gas, la cual se descarga en el domo San Antonio y, por lo tanto, el sistema se calienta de manera más eficiente. Otra diferencia notable cuando el conducto y horizonte volcánico tienen la misma permeabilidad se observa en la figura VIII.2. El comportamiento de la fase gas en un lapso de 50 años tiende a subir de manera vertical, debido a que el basamento es muy impermeable. Una vez llegando al horizonte volcánico, sin la presencia de un conducto más permeable, la fase gas empieza a desviarse hacia los flancos (100 y 150 años) para descargarse a una altitud (~3000 msnm) más baja que la altitud del domo San Antonio (~3500 msnm). Esta desviación ocurre cuando no existe un camino preferencial (zona más permeable) y se debe a la variación de la presión, la cual está directamente relacionado a la topografía.

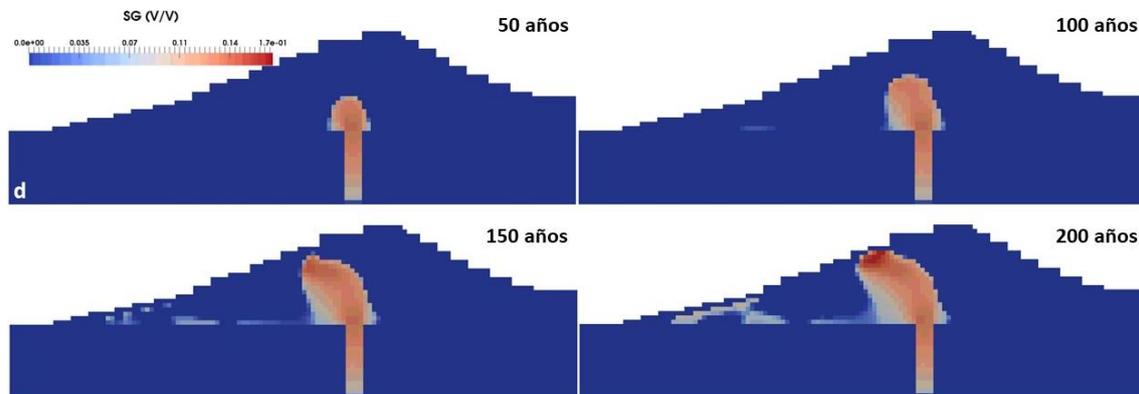


Figura VIII.2. Evolución temporal de la saturación en gas adentro del sistema del escenario ‘d’.

El escenario ‘e’ es el más impermeable de los 5 escenarios y se utilizó para poner en evidencia la influencia de la permeabilidad sobre la convección y, por lo tanto, sobre el tiempo de evolución del sistema.

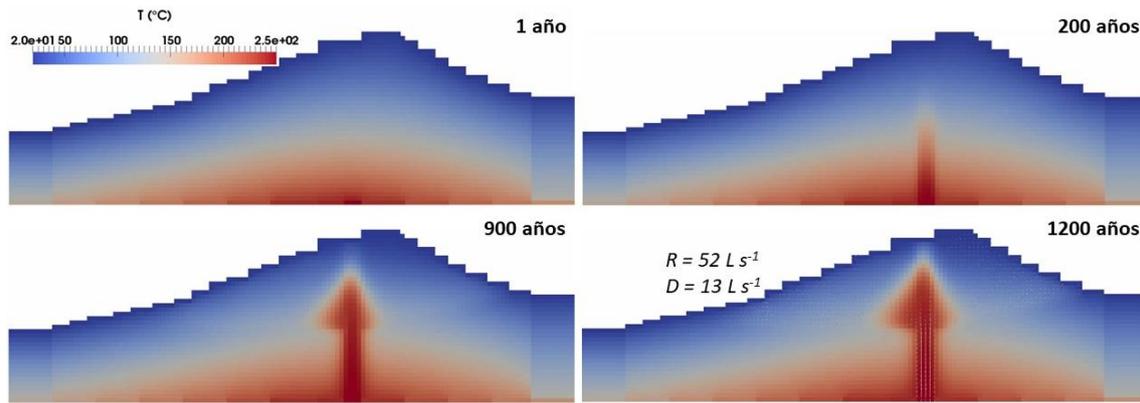


Figura VIII.3. Evolución temporal de la temperatura adentro del sistema del escenario ‘e’.

Permeabilidades más bajas disminuyen la convección de calor y fluido en el sistema. Por lo tanto, el sistema evoluciona menos rápido. De hecho, para obtener una distribución de temperatura y saturación en gas en el escenario ‘e’ similar a la distribución de la simulación base (‘c’), se necesitaron 1200 años contra 110 (Fig. VIII.3 y Fig. VIII.4). De la misma forma, la recarga ($\sim 52 \text{ L s}^{-1}$) y descarga ($\sim 13 \text{ L s}^{-1}$) se encuentran bajas con respecto a los valores reportados debido a la baja permeabilidad.

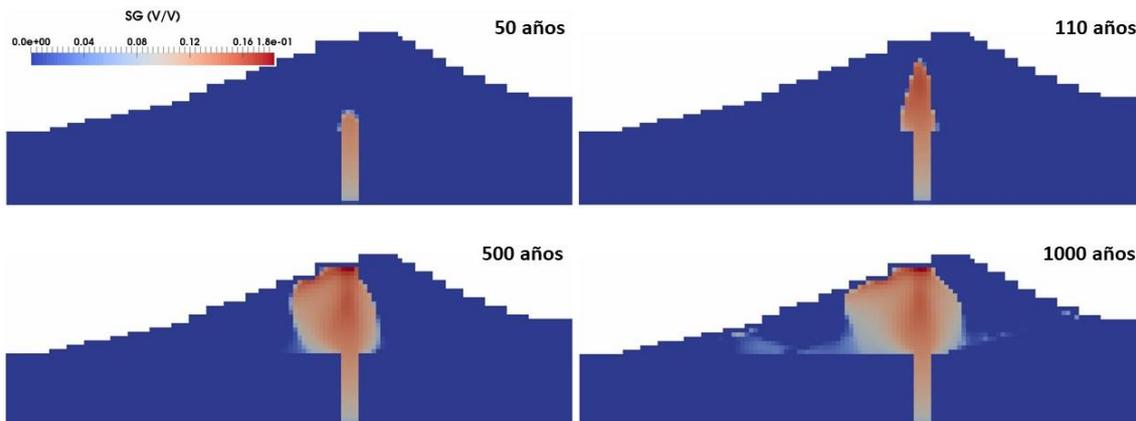


Figura VIII.4. Evolución temporal de la saturación en gas dentro del sistema del escenario ‘e’.

En conclusión, (1) se asignó una permeabilidad de 10^{-14} m^2 al horizonte volcánico de la simulación base dado que una permeabilidad más baja induce una tasa de recarga muy elevada ($> 4000 \text{ L s}^{-1}$) con respecto a la recarga observada ($\sim 824 \text{ L s}^{-1}$) y, en cambio, una permeabilidad más alta disminuye la convección de fluido por lo cual el sistema evoluciona lentamente; (2) se definió un conducto volcánico más permeable para modelar una descarga de gas en el domo San Antonio y ajustar la temperatura simulada de las fumarolas respecto a las observadas de manera directa.

8.2 EFECTO DE LA SOBREPRESURIZACIÓN

Serpen et al. (2000) pusieron en evidencia mediante medidas de presiones en pozos geotérmicos, sistemas hidrotermales sobrepresurizaciones que llegan hasta los 380 bares (~ 40% de sobrepresurización 'SP' con respecto a la presión hidrostática) (18% SP en Kizildere; 15% SP en Broadlands; 10-40% SP en Yellowstone). Por consiguiente, se simularon 4 casos: el escenario 'a' con una sobrepresurización de 10% lo que corresponde a una presión de 300 bares en los bloques de inyección, el escenario 'b' con una SP de 20% lo que corresponde a una presión de 320 bares en los bloques de inyección, el escenario 'c' con una SP de 30% definida con una presión de 350 bares en los bloques de inyección, y el escenario 'd', el cual corresponde a la simulación base con una SP de 40% (380 bares). La influencia de la sobrepresurización se analizó en respuesta a la distribución de temperatura y saturación en gas y a los flujos de agua.

La sobrepresurización tiene un efecto notable sobre la recarga (Fig. VIII.5). De hecho, una sobrepresurización menor induce un gradiente de presión menor dentro del sistema. Dado que el flujo de inyección de agua sigue la ley de Darcy y, por consiguiente, es directamente proporcional al gradiente de presión (ver Ec. VI.2), el flujo de inyección va disminuyendo del escenario 'd' al escenario 'a'.

En el escenario 'a', no se observa ningún flujo de inyección. Dado que, no hay ninguna fuerza opuesta a la gravedad, la recarga es máxima (~740 L s⁻¹) y llena todo el sistema hasta la base del conducto en donde se nota un flujo negativo (~-105 L s⁻¹). Por lo anterior, las partes permeables del sistema (conducto y horizonte volcánico) se enfrían en su totalidad mientras el basamento no presenta modificaciones del gradiente de temperatura inicial ya que su baja permeabilidad impide cualquier advección de fluido.

En el escenario 'b', una sobrepresurización de 20% permite generar un flujo de inyección de 95 L s⁻¹, pero este último sigue siendo demasiado bajo para disminuir de manera notable la recarga. Por lo tanto, ya que la presión debajo del domo SA sigue muy alta, el flujo de fluido es desviado hacia los flancos en donde la presión es menor. El fluido está confinado en el conducto hasta encontrar el contacto entre el horizonte volcánico más permeable y el basamento en donde se desvía. El calentamiento del sistema sigue el flujo de agua inyectado debido a que el flujo de calor se hace de manera advectiva. En cambio,

en la cumbre en donde la recarga ocurre, el sistema se enfría totalmente por la entrada de fluido a 20°C (temperatura asignada en los bloques infinitos de la frontera superior).

La descarga del escenario ‘a’ (73 L s^{-1}) es más baja que la del escenario ‘b’ (168 L s^{-1}) a pesar de que su recarga es más alta. Lo anterior se debe a que una sobrepresurización de 10% no compensa la gravedad y, por lo tanto, no se observa un fluido ascendente en los bloques de inyección que viene alimentar la descarga en los manantiales.

Por último, una sobrepresurización de 40% genera un flujo de inyección bastante alto induciendo un calentamiento significativo de la parte superior del sistema. Éste es el único escenario que permite simular temperaturas iguales a las temperaturas observadas ($\sim 90^\circ\text{C}$) en el domo San Antonio y una descarga (93 L s^{-1}) igual que la descarga reportada (94 L s^{-1}).

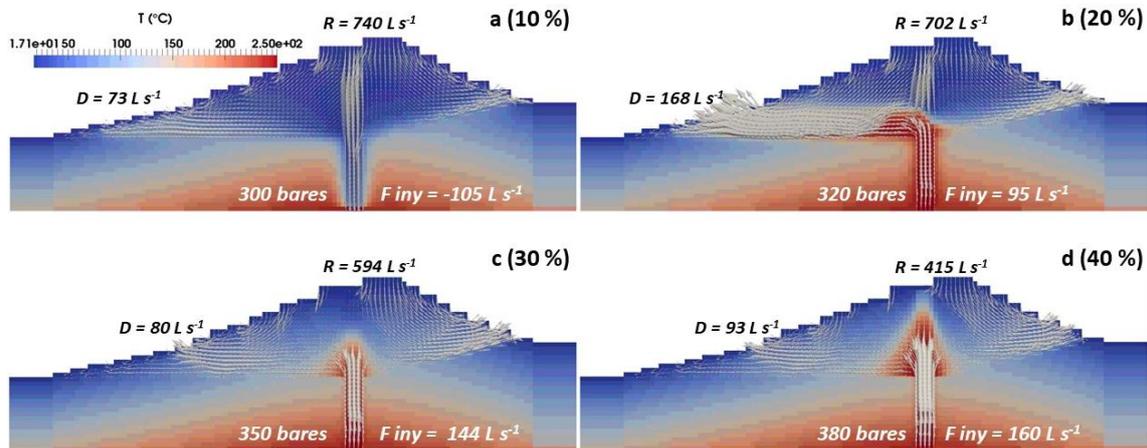


Figura VIII.5. Influencia de la sobrepresurización sobre la distribución de la temperatura y los flujos de agua adentro del sistema. R = recarga; D = descarga; F iny = flujo de inyección.

La saturación en gas de los diferentes escenarios sigue los vectores de flujo de agua (Fig. VIII.6). En los escenarios ‘a’, no se forma ninguna fase gaseosa ya que una sobrepresurización de 10% no permite generar inyección de fluidos. Un fluido bifásico se forma en el conducto del escenario ‘b’, pero ninguna descarga de gas puede ser observada en el domo San Antonio y la descarga en gas libre y CO_2 disuelto en los manantiales es ínfima. En los escenarios ‘c’ y ‘d’, el fluido sube en el conducto hacia profundidades más superficiales y forma un fluido bifásico que ocupa una zona más amplia del sistema. El fluido bifásico del escenario ‘d’ presenta una fracción volumétrica en gas más importante que la fracción del escenario ‘c’ y, de la misma forma, un flujo de gas más alto en la cima.

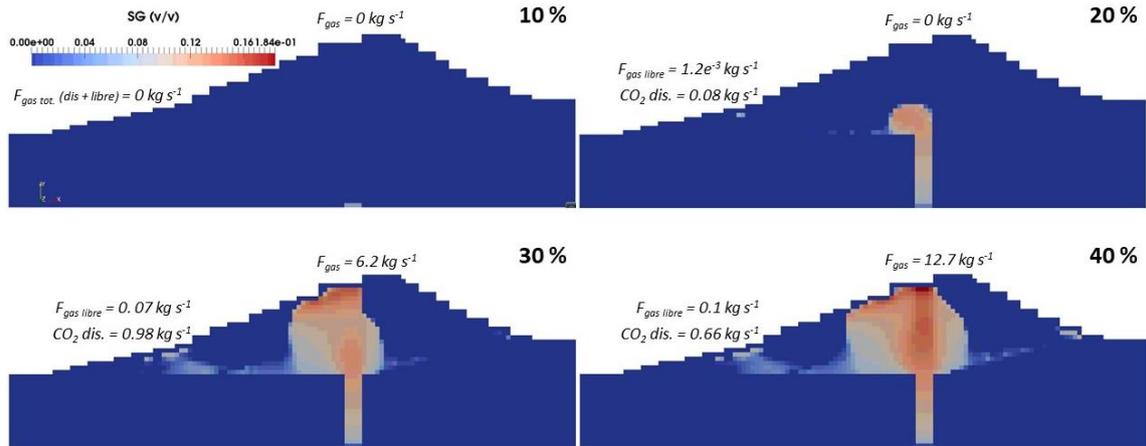


Figura VIII.6. Influencia de la sobrepresurización sobre la distribución de la fracción volumétrica de gas adentro del sistema.

8.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Se estimó la temperatura del sistema profundo a 250°C con la ayuda de geotermómetros de solutos y gas. De esta estimación, se decidió variar la temperatura de $\pm 50^\circ\text{C}$ en la base del conducto para analizar la influencia de la temperatura en respuesta al cociente molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

Se muestra en la figura VIII.7 una comparación de la distribución de la temperatura con la distribución del cociente molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ para cada escenario en un tiempo de simulación de 110 años (200°C, 250°C y 300°C).

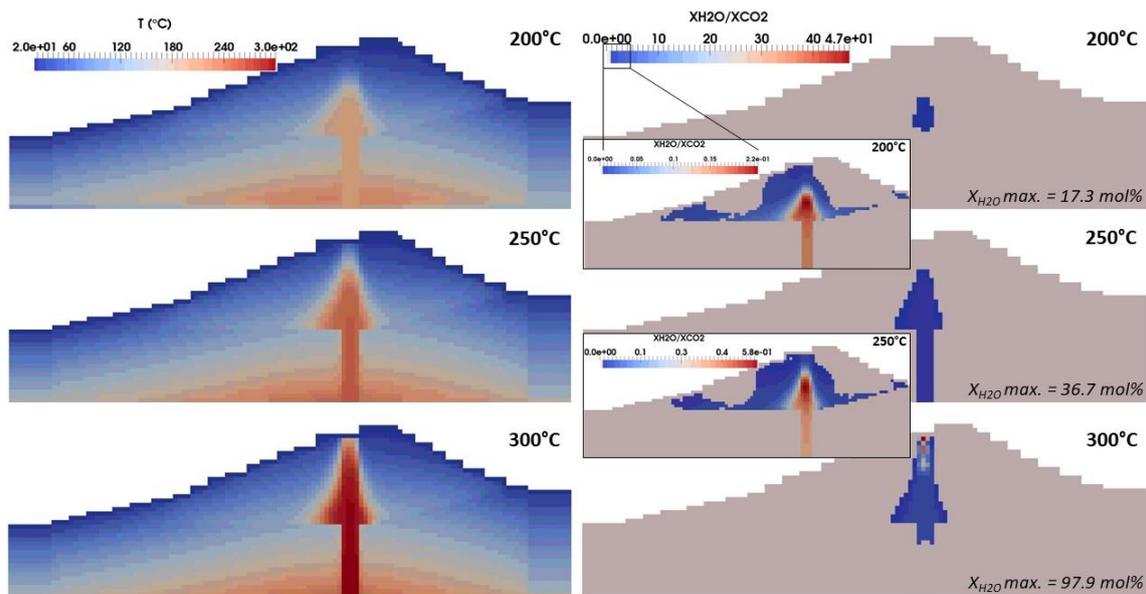


Figura VIII.7. Influencia de la temperatura sobre el cociente molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Para los escenarios 200°C y 250°C, se realizó un zoom de la escala del cociente molar ya que presentan valores significativamente menores del escenario a 300°C.

En el primer caso, el cociente molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ máximo es de 0.215 lo que corresponde a una fracción molar de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ de 17.3 mol%. Este valor máximo se observa en la parte superior de la zona de máxima temperatura (200°C). De hecho, la solubilidad de un gas depende también de la presión. Un gas a temperatura constante es más soluble a alta presión, es decir mayor profundidad. Lo anterior explica porque la fracción molar de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ es menor de 17.3 mol% en la base del conducto aún si el fluido tiene también una temperatura de 200°C . Alejándose de la zona de máxima temperatura, el vapor de agua empieza a condensarse por la disminución de temperatura. La fase gaseosa se compone solamente de $\text{CO}_{2(g)}$ y el cociente molar se acerca a cero. Además, bajo el esquema de un escenario donde se simula una temperatura profunda de 200°C , manantiales y fumarolas del domo SA no presentan temperaturas similares a las temperaturas observadas (45°C contra 89°C).

El segundo caso corresponde a la simulación base. Como ya se mencionó, en un escenario que considera una temperatura profunda de 250°C reproduce perfectamente la temperatura de los manantiales y de las fumarolas de la cima. Sin embargo, el cociente molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ no se ajusta a los datos observados. La fracción molar máxima de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ obtenida es de 36.7 mol% mientras la observada es de 98.8 mol%.

Para poder ajustar la fracción molar de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, se necesitó aumentar la temperatura profunda de 250 a 300°C . En este caso, se observa una fracción molar de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ de 97.8 mol% justo por debajo del domo San Antonio. No obstante, se pierde el buen ajuste de la temperatura simulada con las observadas ya que se simularon temperaturas cerca de 300°C en los bloques superficiales que representan las fumarolas del domo SA. Por esta razón se decidió asignar una temperatura de 250°C al sistema profundo en la simulación base.

8.4 EFECTO DE LA FRACCIÓN MOLAR DE CO_2

En sistemas hidrotermales cuya concentración en CO_2 es controlada por minerales como silicatos Ca-Al, la fracción molar de CO_2 es menor de 10 mol% y, en la mayoría de los casos, menor de 5 mol% (Giggenbach et al., 1991). Por lo tanto, se simularon 4 escenarios con distintas fracciones molares de CO_2 en la inyección (Fig. VIII.8): (a) una fracción de 1 mol%; (b) una fracción de 2 mol%; (c) una fracción de 4 mol%; y (d) una fracción molar de 5 mol% lo que corresponde a la simulación base.

CAPÍTULO 8. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

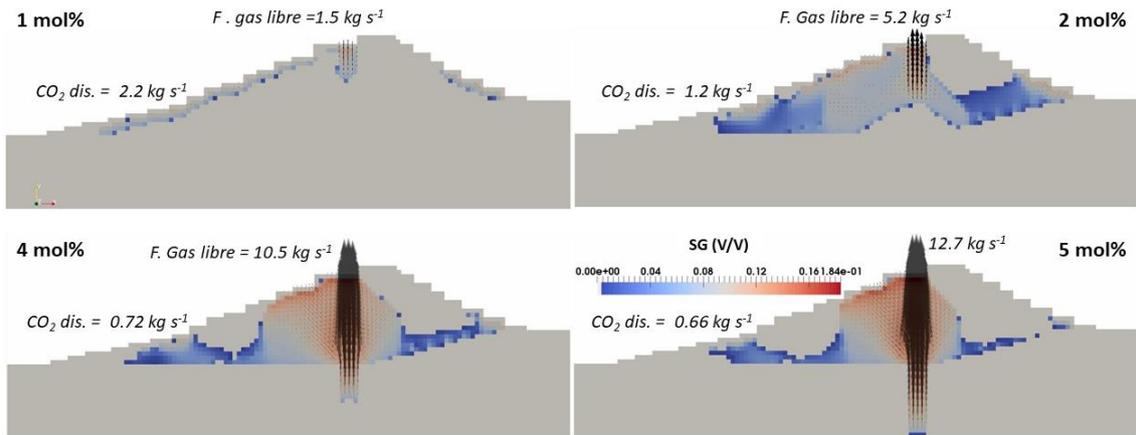


Figura VIII.8. Análisis de sensibilidad a la fracción molar con respuesta a la saturación en gas y a los flujos de gas libre y disuelto.

Una respuesta notable del sistema a la variación de la fracción molar de CO_2 se encuentra en la profundidad a la cual se forma el fluido bifásico. En la figura VIII.8, se observa que la fase gas se forma cada vez más superficialmente en el sistema con la disminución progresiva de la fracción molar de CO_2 . Lo anterior se explica por la dependencia de la solubilidad del CO_2 a temperatura y presión. En la figura VIII.9, se observa que el CO_2 disuelto de un fluido compuesto de 5 mol% de CO_2 empieza a exsolverse a una presión de 380 bares, dicha presión corresponde a una profundidad de 3800 m, es decir, la base del conducto. Ahora bien, cuando la concentración de CO_2 disuelto de un fluido disminuye, su presión límite de solubilidad (~ 380 bares) igualmente disminuye (a temperatura constante), lo que corresponde a profundidades progresivamente más superficiales (Fig. VIII.9)

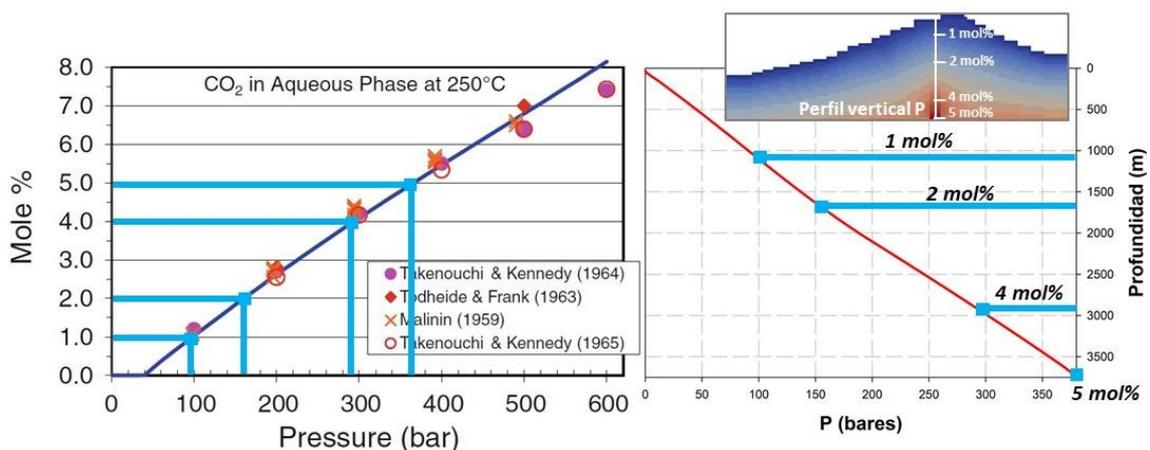


Figura VIII.9. Límite de solubilidad del CO_2 a 250°C en función de la presión (tomando de Spycher & Pruess, 2010) y perfil vertical de presión dentro del conducto volcánico.

Así mismo, los 4 escenarios se distinguen por el flujo de CO₂ disuelto emitido en los manantiales (Fig. VIII.8) con un valor de 2.2 kg s⁻¹ para el escenario a, 1.2 kg s⁻¹ para el b, 0.72 kg s⁻¹ para el c y 0.66 kg s⁻¹ para la simulación base. Para entender este fenómeno, es necesario explicar las nociones de permeabilidad efectiva y relativa. Sabemos que un fluido fluye en un medio poroso siguiendo la ley de Darcy. Sin embargo, ésta última fue definida para un fluido monofásico. Por lo tanto, se introdujo el termino de permeabilidad relativa para extender el uso de la ley de Darcy a fluidos multifásicos (Ec. VIII.1). La permeabilidad relativa se define como el cociente de la permeabilidad efectiva de una fase i con una saturación dada entre la permeabilidad absoluta de la fase i en condiciones de saturación total (Ec. VIII.2). Su valor adimensional permite comparar la capacidad de una fase para fluir en un medio poroso con la presencia de otras fases ya que la presencia de más de una fase limita el flujo (por ejemplo, el flujo de gas en un reservorio compuesto de gas y agua).

$$q_i = -\frac{K_i}{\mu_i} (\nabla P_i - \rho g) \quad (\text{Ec. VIII.1})$$

$$K_{ri} = K_i / K \quad (\text{Ec. VIII.2})$$

Con q_i , el flujo; ∇p , el gradiente de presión (Pa m⁻¹); μ , viscosidad (Pa s); ρ , la densidad del fluido (kg m⁻³); g , la gravedad (m s⁻²); K_i , permeabilidad efectiva de la fase i con una saturación determinada (m²); K_{ri} , permeabilidad relativa de la fase i (sin unidad); K , permeabilidad absoluta (m²).

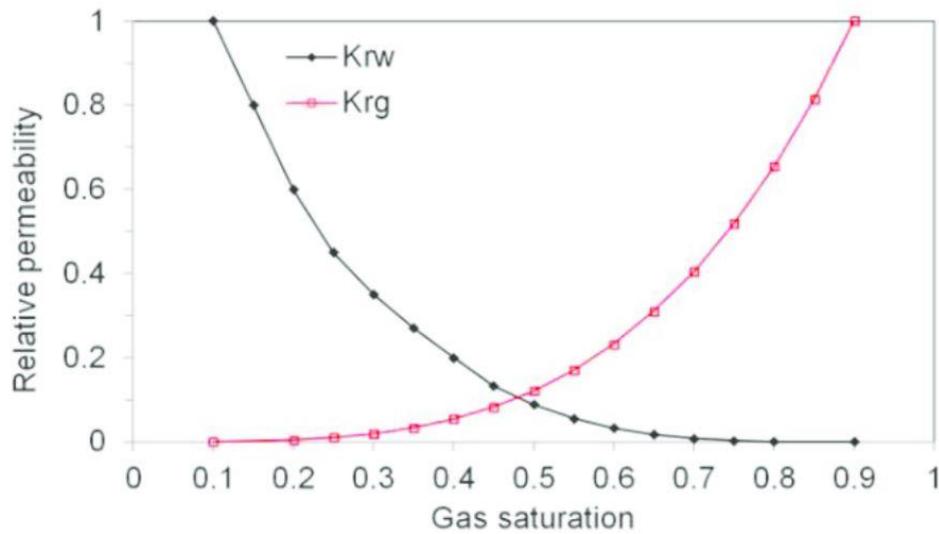


Figura VIII.11. Evolución de la permeabilidad relativa de un gas en un sistema agua-gas en función de la saturación en gas (tomado de Shi et al., 2013).

Cuando la saturación de una fase disminuye, su permeabilidad relativa disminuye y, en cambio, la permeabilidad relativa de la fase en competición aumenta, lo que implica un aumento en su flujo (Figura VIII.11). En nuestro caso, dado que la saturación en gas del sistema disminuye del escenario 5 mol% al escenario 1 mol%, la permeabilidad relativa de la fase líquida aumenta. Por lo tanto, el CO_2 se transporta de manera más eficiente en forma disuelta cuando disminuye su fracción molar.

Por el contrario, el flujo de gas libre en el domo SA aumenta con la aumentación de la fracción molar de CO_2 . Anteriormente se mencionó que la fase gas simulada debajo de la cima está compuesta de puro $\text{CO}_{2(g)}$ debido a la condensación del vapor de agua. En consecuencia, el flujo de gas liberado en la cima se resume en un flujo de puro $\text{CO}_{2(g)}$ y, ya que el flujo de un gas x es directamente proporcional a la concentración de este gas, los escenarios de 1 y 2 mol% están caracterizados por flujos de gas menores (1.5 y 5.2 kg s^{-1} , respectivamente) de los escenarios 4 y 5 mol% (10.5 y 12.7 mol%, respectivamente).

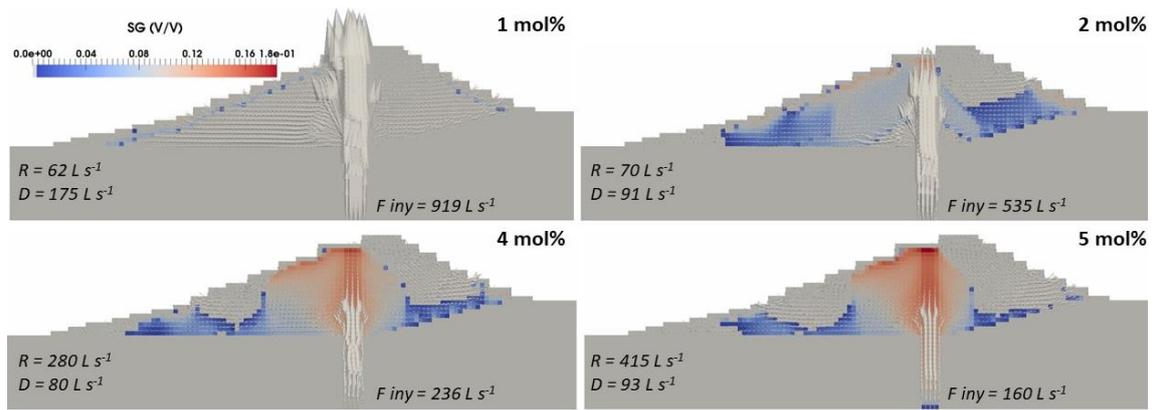


Figura VIII.12. Distribución de la saturación en gas y representación de los flujos de agua (vectores blancos). R = recarga; D = descarga; F iny = flujo acuoso de inyección.

Otro punto interesante que se observa en la figura VIII.12 es el control de la recarga por la fracción molar de CO₂. De hecho, como ya se mencionó, cuando la saturación en gas del sistema va disminuyendo con la disminución del contenido en CO₂, la permeabilidad relativa de la fase líquida aumenta y su flujo también. Es la razón por la cual el flujo de inyección del escenario 1 mol% es de 919 L s⁻¹ y va disminuyendo progresivamente hasta el escenario de 5 mol%. Por lo tanto, debido a que la fuerza ejercida por la inyección disminuye del escenario 1 mol% al 5 mol%, la recarga aumenta. En conclusión, no solamente la sobrepresurización y la permeabilidad permiten controlar la tasa de recarga, otro factor que se vuelve muy importante es la saturación en gas.

Se utilizó una fracción molar de 5 mol% de CO₂ en la simulación base porque éste último presenta el mejor ajuste a los datos observados de flujos de gas total en los manantiales y en la descarga. Dado que el flujo de gas total observado en la cima no fue medido, su valor simulado no fue un criterio de elección para determinar la fracción molar de la simulación base.

8.5 ESCENARIO DE AUMENTO DE LA ACTIVIDAD VOLCÁNICA

En este subcapítulo, se simuló un aumento de la actividad volcánica del Tacaná, esta última se puede presentar de muy diversas formas, por ejemplo, un aumento de los sismos vulcano-tectónicos y de las exhalaciones o una deformación del edificio volcánico. Dado que el objetivo de esta simulación es definir un lugar de monitoreo eficiente de los flujos de CO₂, se decidió modelar el aporte de un nuevo pulso de magma en la cámara

magmática lo que genera una aumentación de la concentración en CO₂. Primero, se efectuó la simulación con los valores iniciales definidos en la simulación base por 400 años. Después, se simuló una época de inestabilidad correspondiendo a un aumento de la fracción molar de CO₂ de 5 a 10 mol% por 1 año, seguido de un proceso de estabilidad regresando a los valores iniciales de 100 años. Paralelamente, se realizó la simulación base por 501 años con el fin de establecer una curva de referencia. Los resultados se encuentran en las figuras VIII.13 A y B.

En la figura VIII.13 se muestra la evolución temporal del flujo de gas total descargado en los manantiales (Fig. VIII.13A) y en el domo SA (Fig. VIII.13B) refiriéndose a un escenario de aumento de la actividad volcánica. De la misma forma se observa la evolución temporal del flujo de gas en un estado no perturbado del sistema. Estos valores sirven de referencia para analizar la magnitud de la variación de los flujos de gas causada por el aumento de la fracción molar de CO₂. El aumento de la actividad volcánica se refleja de manera notable en el flujo de gas total emitido en el domo SA, el cual se quintuplica y alcanza un valor máximo de 50 kg s⁻¹ después de 1 año con respecto al inicio del periodo de inestabilidad. En cambio, el flujo de gas total descargado en los manantiales sufre de una perturbación insignificante pasando de un valor inicial de 1.7288 kg s⁻¹ a un máximo de 1,7555 kg s⁻¹. Esta variación de 1.5% ocurre en la realidad, pero no se puede ver ya que se encuentra dentro del error de medición que se puede obtener tanto en el muestreo de los gases como en su análisis. Además, la perturbación se observa después de 7 años con respecto al inicio del aumento de la concentración de CO₂ debido a la permeabilidad más baja del horizonte volcánico con respecto al conducto volcánico.

En la figura VIII.13A, se observa que el flujo de gas total en los manantiales regresa a un valor menor con respecto al valor inicial después del regreso al periodo de estabilidad. Este fenómeno se debe a la disminución del flujo de inyección del fluido magmático durante el año de aumento de la actividad causado por el aumento de la permeabilidad relativa de la fase gas.

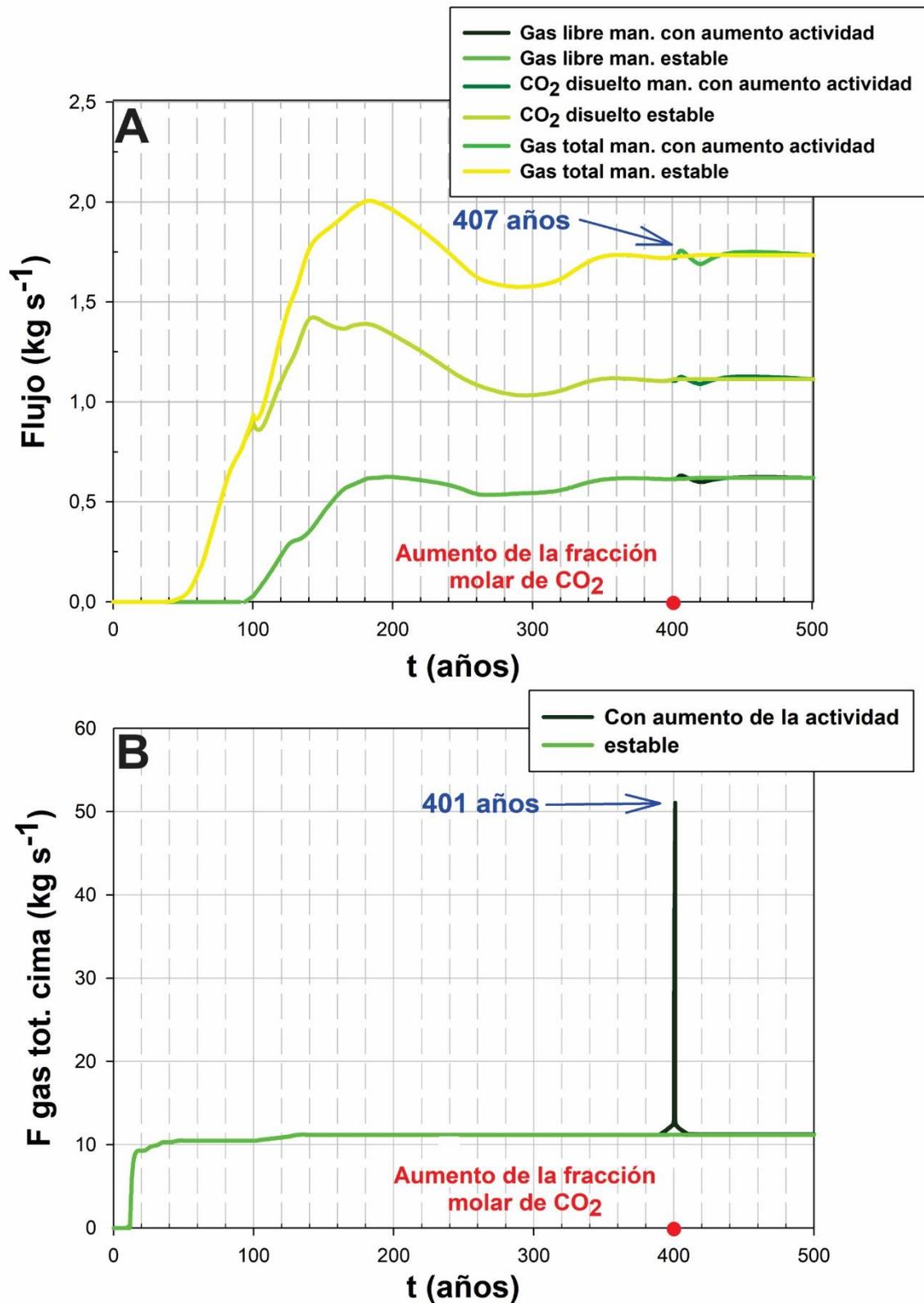


Figura VIII.13. (A) Evolución temporal del flujo de gas total (libre + CO_2 disuelto) de los manantiales. (B) Evolución temporal del flujo de gas total emitido en la cima, tanto por el caso de aumento de la actividad como por el caso de estabilidad.

CAPÍTULO 8. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Por último, se realizó una simulación tomando en cuenta un aumento de la fracción molar de CO₂, así como, de la sobrepresurización pasando de 40 a 60%. Como resultado, la variación de flujo de gas en el domo SA se mantiene igual con un flujo de gas máximo de 50 kg s⁻¹ en un año, después del inicio de la etapa de inestabilidad. Mientras que, la variación en los manantiales es ligeramente más notable pasando de 1.72 a 1.82 kg s⁻¹, sin embargo, es una variación poco significativa.

En conclusión, la instalación de una estación de mediciones continuas del flujo de CO₂ en el domo San Antonio sería muy recomendable para el monitoreo de la actividad del Tacaná.

Capítulo 9. RECAPITULACIÓN PARTE 2

La segunda parte del presente trabajo se enfocó a la modelación numérica de los flujos de masa y energía que ocurren dentro del sistema hidrotermal del volcán Tacaná con la ayuda del código TOUGH2/ECO2N. El conocimiento de esos parámetros es importante para llevar a cabo un monitoreo fiable de los riesgos volcánicos. De hecho, colapsos de flancos son frecuentes en estratovolcanes y no son siempre asociados a erupciones magmáticas. Deslizamientos por alta presión de los fluidos en los poros de la roca o por alteración avanzada ya se registraron (Reid, 2004).

Para tal motivo, se elaboró un modelo conceptual del sistema volcánico-hidrotermal del Tacaná en el cual definimos 3 unidades litológicas: (1) un basamento, (2) el horizonte volcánico para representar el reservorio, y (3) un conducto volcánico debajo del domo San Antonio. El sistema probablemente es más heterogéneo que el simulado, es decir que cuenta con presencia de fracturas y permeabilidades anisotrópicas de la roca, y por lo tanto, nuestro modelo no es una solución única. Sin embargo, nos permite reproducir de manera satisfactoria los datos de campo. Se obtuvo que:

- El basamento es compuesto de granitos y granodioritas muy poco permeable (10^{-18} m^2). Por consiguiente, en esa unidad, el flujo de energía ocurre de manera conductiva y no se observa flujo de masa. El horizonte volcánico que alberga el sistema hidrotermal presenta una permeabilidad de 10^{-14} m^2 . Esa unidad siendo permeable a los flujos de masa, el flujo de energía ocurre de manera advectiva. El conducto volcánico es muy permeable ($5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$).
- El sistema está alimentado por un fluido que tiene una temperatura profunda de 250°C y compuesto de 5 mol% de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ y una salinidad de 8000 mg L^{-1} . Este fluido profundo sufre fenómenos de dilución con el agua meteórica que ocurren adentro del sistema.
- El sistema presenta una sobrepresurización de 40% con respecto al gradiente de presión hidrostática, lo que genera un flujo ascendente (inyección) del fluido magmático profundo.

El modelo numérico se obtuvo por medio del análisis de sensibilidad del sistema a la variación de diversos parámetros (datos de entrada) tales como permeabilidad, temperatura profunda, sobrepresurización y fracción molar de CO_2 . Se determinó que:

- Recarga y descarga están controlados por la permeabilidad, la sobrepresurización y la fracción molar de CO_2 del fluido magmático profundo. Una alta permeabilidad y una baja sobrepresurización generan una alta recarga y, de igual manera, una alta descarga. Por lo tanto, el sistema se enfría totalmente dado que la alta recarga limita el desarrollo de celdas de convección del fluido profundo. La recarga depende de la permeabilidad relativa de la fase gas. Una alta concentración de CO_2 disminuye la permeabilidad relativa del agua y, por consiguiente, su tasa de inyección. Mientras el flujo de inyección disminuye, la recarga aumenta.
- El cociente molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ de las fumarolas está controlado por la distribución de temperatura, la cual depende de la temperatura a profundidad del sistema. Mientras la temperatura disminuye, la fracción molar de CO_2 aumenta debido a la condensación del vapor de agua.
- La distribución de la fase gas dentro del sistema está controlada por la permeabilidad y sobrepresurización. Permeabilidad: Debido a las características topográficas del Tacaná, cuando no existe la presencia de un conducto más permeable con respecto al horizonte volcánico, no se observan fases gaseosas debajo del domo SA. Sobrepresurización: Niveles de sobrepresurización ligeros no generan tasas de inyección bastante altas para oponerse a la recarga. Por lo tanto, el fluido profundo no logra subir en el conducto.
- La magnitud de la saturación en gas está controlada por la fracción molar de CO_2 del fluido profundo. Mientras la concentración de CO_2 disminuye, el sistema se satura menos en gas con respecto a la fase acuosa.
- El aumento de la actividad volcánica se detecta en el domo SA relacionado con un aumento significativo del flujo de gas total, mientras que, el flujo de gas total en los manantiales no sufre de una aumentación notable. Por lo anterior, es necesario el monitoreo del volcán mediante la instalación de una estación de medición de flujo continuo de CO_2 .

Por otro lado, el presente trabajo proporcionó información base que abre la posibilidad a realizar explotación geotérmica. Como resultado del modelo, se pudo clasificar el sistema hidrotermal del Tacaná en la categoría ‘dominado por agua con vapor’, que se caracteriza por:

- Una fase líquida presurizada como fase dominante, y presencia de vapor en baja cantidad. La fase líquida presenta temperaturas hasta 250°C. Este fluido bifásico se encuentra en el reservorio dentro del horizonte volcánico.
- Una alta salinidad (8 g kg⁻¹ de fluido), la cual puede generar daños materiales por corrosión y precipitación de minerales.
- La ausencia de un horizonte impermeable que sella el reservorio y permite mantener las condiciones de presión – temperatura del fluido adecuadas para la explotación geotérmica.

Más del 90% de los sistemas explotados para producir electricidad son de tipo ‘dominado por agua con vapor’. No obstante, para que este tipo de sistema sea económicamente viable, es necesario realizar reinyecciones del agua extraída. En el caso del Tacaná, se simuló una sobrepresurización 40% y aún si este resultado puede variar dado que nuestro modelo no es una solución única, es importante tomar en cuenta este factor antes de iniciar una explotación geotérmica por los problemas que puede causar una alta sobrepresurización.

En la actualidad, la explotación geotérmica se expande más allá del reservorio permeable convencional en el cual el flujo de calor ocurre de manera conductiva. El desarrollo de nuevas tecnologías permite explotar reservorios impermeables como rocas cristalinas, en las cuales el flujo de calor ocurre de manera conductiva (Brown et al., 1999). El basamento del Tacaná hace parte de estos nuevos tipos de reservorios y, de igual manera, podría ser una fuente de energía térmica. Sin embargo, su explotación requiere nuevas técnicas significativamente más costosas que la explotación de un sistema clásico.

BIBLIOGRAFÍA

- Arce, J.L., Macías, J.L., Gardner, J.E., & Rangel, E., 2012. Reconstruction of the Sibinal Pumice, and andesitic Plinian eruption at Tacaná Volcanic Complex, México-Guatemala. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 217, 39-55.
- Armienta, M.A., & De La Cruz-Reyna, S., 1995. Some hydro-geochemical fluctuations observed in Mexico related to volcanic activity. *Applied Geochemistry*, 10, 215-227.
- Arnórsson, S., & Andrésdóttir, A., 1995. Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 59, 4125–4146.
- Atlas del Agua de la República Mexicana, 1976. Secretaria de recursos hidráulicos xico.
- Barry, P.H., Hilton, D.R., Fischer, T.P., de Moor, J.M., Mangasini, F., & Ramirez, C., 2013. Helium and carbon isotope systematics of cold “mazuku” CO₂ vents and hydrothermal gases and fluids from Rungwe Volcanic Province, southern Tanzania. *Chemical Geology*, 339, 141-156.
- Bégué, F., Deering, C. D., Gravley, D. M., Chambefort, I., & Kennedy, B. M., 2017. From source to surface: Tracking magmatic boron and chlorine input into the geothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 346, 141-150.
- Bibby, H.M., Glover, R.R., & Whiteford, P.C., 1995. The heat output of the Waimangu, Waiotapu-Waikite and Reporoa geothermal systems (NZ): do chloride fluxes provide an accurate measure? *Proc. of the 17th NZ Geothermal Workshop*, pp. 91–97.
- Brace, W. F., 1980. Permeability of crystalline and argillaceous rocks: status and problems. *Int'l. J. Rock Mech. Mineral. Sci. Geochem. Abstr.* 17 : 876–893.

BIBLIOGRAFÍA

- Brombach, T., Caliro, S., Chiodini, G., Fiebig, J., Hunziker, J.C., & Raco, B., 2003. Geochemical evidence for mixing of magmatic fluids with seawater, Nisyros hydrothermal system, Greece. *Bulletin of Volcanology*, 65, 505-516.
- Brown, D., DuTeaux, R., Kruger, P., Swenson, D., & Yamaguchi, T., 1999. Fluid circulation and heat extraction from engineered geothermal reservoirs. *Geothermics*, 28(4-5), 553-572.
- Burkart, B., 1978. Offset across the Polochic fault of Guatemala and Chiapas, Mexico. *Geology*, 6(6), 328-332.
- Burkart, B., & Self, S., 1985. Extension and rotation of crustal blocks in northern Central America and effect on the volcanic arc. *Geology*, 13, 22-26.
- Byrdina, S., Ramos, D., Vandemeulebrouck, J., Masias, P., Revil, A., Finizola, A., & Macedo, O., 2013. Influence of the regional topography on the remote emplacement of hydrothermal systems with examples of Ticsani and Ubinas volcanoes, Southern Peru. *Earth and Planetary Science Letters*, 365, 152-164.
- Cardellini, C., Chiodini, G., & Frondini, F., 2003. Application of stochastic simulation to CO₂ flux from soil: mapping and quantification of gas release. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 108(B9), 2425.
- Carr, M.J., 1984. Symmetrical and segmented variation of physical and geochemical characteristics of the Central American volcanic front. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 20(3-4), 231-252.
- Cheng, W., 1996. Measurement of rhizosphere respiration and organic matter decomposition using natural ¹³C. *Plant Soil*, 183, 263-268.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., & Marini, L., 1991. Chemical geothermometry and geobarometry in hydrothermal aqueous solutions: a theoretical investigation based on a mineral-solution equilibrium model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(10), 2709-2727.

BIBLIOGRAFÍA

- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., Raco, B., & Marini, L., 1998. Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13(5), 543-552.
- Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Granieri, D., Marini, L., & Ventura, G., 2001. CO₂ degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 106(B8), 16213-16221.
- Chiodini, G., Todesco, M., Caliro, S., Del Gaudio, C., Macedonio, G., & Russo, M., 2003. Magma degassing as a trigger of bradyseismic events: the case of Phlegrean Fields (Italy). *Geophysical Research Letters*, 30(8), 1434–1437. doi: 10.1029/2002GL016790.
- Chiodini, G., Avino, R., Brombach, T., Caliro, S., Cardellini, C., De Vita, S., Frondini, F., Granieri, D., & Ventura, G., 2004. Fumarolic and diffuse soil degassing west of Mount Epomeo, Ischia, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 133(1-4), 291-309.
- Chiodini, G., Granieri, D., Avino, R., Caliro, S., Costa, A., & Werner, C., 2005. Carbon dioxide diffuse degassing and estimation of heat release from volcanic and hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 110(B8), 204.
- Chiodini, G., Caliro, S., Cardellini, C., Avino, R., Granieri, D., & Schmidt, A., 2008. Carbon isotopic composition of soil CO₂ efflux, a powerful method to discriminate different sources feeding soil CO₂ degassing in volcanic-hydrothermal areas. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), 372-379.
- Chiodini, G., Liccioli, C., Vaselli, O., Calabrese, S., Tassi, F., Caliro, S., & D'Alessandro, W., 2014. The Domuyo volcanic system: An enormous geothermal resource in Argentine Patagonia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 274, 71–77.
- Chow, V. T., 1964. *Handbook of applied hydrology*. Vol. 8, p.8-61.

BIBLIOGRAFÍA

- Christenson, B.W., 2000. Geochemistry of fluids associated with the 1995-1996 eruption of Mt. Ruapehu, New Zealand: signatures and processes in the magmatic-hydrothermal system. *Journal of volcanology and geothermal research*, 97(1-4), 1–30.
- Clark, S. P., Jr., 1966. Thermal conductivity. In: S. P. Clark, Jr. (Ed.), *Handbook of physical constants*. Geological Society of America Mem., 97, p. 459–482.
- Cioni, R., & D'Amore, F., 1984. A genetic model for the cráter fumaroles of Vulcano Island (Sicily, Italy). *Geothermics*, 13(4), 375-384.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- Daly, R. A., Manger, G. E., & Clark, S. P, Jr., 1966. Density of rocks. In: S. P. Clark, Jr. (Ed.), *Handbook of physical constants*. Geological Society of America Mem., 97, pp. 19–26.
- De la Cruz-Reyna, S., Armienta, M. A., Zamora, V., & Juárez, F., 1989. Chemical changes in spring waters at Tacaná volcano, Chiapas, Mexico: a possible precursor of the May 1986 seismic crisis and phreatic explosion. *Journal of volcanology and geothermal research*, 38(3-4), 345-353.
- Deutsch, C. V., & Journel, A. G., 1998. *Geostatistical software library and user's guide*. Oxford University Press, New York.
- Donaldson, I.G., Grant, M.A., & Bixley, P.F., 1983. Nonstatic Reservoirs: The Natural State of the Geothermal Reservoir. *Journal of Petroleum Technology*, 35(01), 189-194.
- Donnelly, T. W., Beets, D., Carr, M. J., Jackson, T., Klaver, G., Lewis, J., Maury, R., Schellenkens, H., Smith, A.L., Wadge, G. & Westercamp, D., 1990. History and tectonic setting of Caribbean magmatism. *The Geology of North America, Vol H, The Caribbean Region (A Decade of North American Geology)*, Geological Society of America, Boulder, Colorado, 339-374.

BIBLIOGRAFÍA

- Earle, S., 2016. Physical geology. Campus Manitoba.
- Edwards, A.L., 1972. TRUMP: A Computer Program for Transient and Steady State Temperature Distribution in Multidimensional Systems. National Technical Information Service, National Bureau of Standards, Springfield, VA.
- Elderfield, H., & Schultz, A., 1996. Mid - ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual review Earth and Planetary Science Letters*, 24, 191–224, doi:10.1146/annurev. earth.24.1.191.
- Ellis, A.J., & Wilson, S.H., 1955. The heat from Wairakei-Taupo thermal region calculated from the chloride output. *N. Z. J. Sci. Technol. Sect. B* 36, 622–631.
- Espíndola, J.M., Medina, F.M., & De los Rós, M., 1989. A C-14 age determination in the Tacaná volcano (Chiapas, México). *Geofísica Internacional*, 28, 123–128.
- Finstlerle, S., 2007. iTOUGH2 User's Guide. Paper LBNL-40040. Lawrence Berkeley Natl. Lab., Berkeley, CA, USA.
- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5(1-4), 41–50.
- Fournier, R. O., 1979. Geochemical and hydrologic considerations and the use of enthalpy-chloride diagrams in the prediction of underground conditions in hot-spring systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 5(1-2), 1-16.
- Fournier, R.O., 1989. Geochemistry and dynamics of the Yellowstone National Park hydrothermal system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17(1), 13-53.
- Fournier, R.O., & Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na- K- Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), 1255–1275.

BIBLIOGRAFÍA

- Fridleifsson, G. O., & Elders W. A., 2005. The Icelandic Deep Drilling Project: A search for deep unconventional geothermal resources. *Geothermics*, 34, 269-285, doi:10.1016/j. geothermics.2004.11.004.
- Fron dini, F., Chiodini, G., Caliro, S., Cardellini, C., Granieri, D., & Ventura, G., 2004. Diffuse CO₂ degassing at Vesuvio, Italy. *Bulletin of Volcanology*, 66(7), 642-651.
- García-Palomo, A., Macías, J.L., Arce, J.L., Mora, J.C., Hughes, S., Saucedo, R., Espandola, J.M., Escobar, R., & Layer, P., 2006. Geological evolution of the Tacaná Volcanic Complex, México-Guatemala, 39–57.
- German, C. R., & Von Damm K. L., 2003. Hydrothermal processes, *Treatise on Geochemistry*, vol. 6, *The Oceans and Marine Geochemistry*, edited by H. Elderfield, pp. 181-222, Elsevier, Amsterdam.
- Giggenbach, W. F., 1978. The isotopic composition of waters from the El Tatio geothermal field, Northern Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(7), 979-988.
- Giggenbach, W.F., 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems—a conceptual approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2693–2711.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749–2765.
- Giggenbach, W.F., 1990. Water and gas chemistry of Lake Nyos and its bearing on the eruptive process. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 42(4), 337–362.
- Giggenbach, W.F., Sano, Y., & Schmincke, H.U., 1991. CO₂-rich gases from Lakes Nyos and Monoun, Cameroon; Laacher See, Germany; Dieng, Indonesia and Mt. Gambier, Australia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 45, 311–323.

BIBLIOGRAFÍA

- Giggenbach, W.F., 1992. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. *Water-Rock Interaction*, Kharaka & Maest, Balkema Rotterdam, ISBN 90 5410 075 3, 873-878.
- Giggenbach, W.F., 1997. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3, 737–796.
- Giggenbach, W. F., & Glover, R. B., 1975. The use of chemical indicators in the surveillance of volcanic activity affecting the crater lake on Mt Ruapehu, New Zealand. *Bulletin of Volcanology*, 39(1), 70-81.
- Giggenbach, W.F., & Soto, R.C., 1992. Isotopic and chemical composition of water and steam discharges from volcanic-magmatic-hydrothermal systems of the Guanacaste Geothermal Province, Costa Rica. *Applied geochemistry*, 7(4), 309–332.
- Glover, R., 1988. Boron distribution between liquid and vapour in geothermal fluids. 10th New Zealand Geothermal Workshop, pp. 223–227.
- Hayba, D.O., & Ingebritsen, S.E., 1994. The computer model HYDROTHERM, a threedimensional finite-difference model to simulate ground-water flow and heat transport in the temperature range of 0 to 1,200 °C. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep., 94-4045.
- Helmig, R. (Ed.), 1997. *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface: A Contribution to the Modeling of Hydrosystems*. Springer-Verlag, Berlin, 367 pp.
- Hoefs, J., 1980. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer. Berlin, 208 pp.
- Hurwitz, S., Christiansen, L.B., & Hsieh, P.A., 2007. Hydrothermal fluid flow and deformation in large calderas: Inferences from numerical simulations. *Journal of Geophysical Research*, 112, B02206. doi:[10.1029/2006JB004689](https://doi.org/10.1029/2006JB004689).
- Hutnak, M., Hurwitz, S., & Ingebritsen, S.E., Hsieh, P.A., 2009. Numerical models of caldera deformation: Effects of multiphase and multicomponent hydrothermal fluid flow. *Journal of Geophysical Research*, 114, B04411. doi:[10.1029/2008JB006151](https://doi.org/10.1029/2008JB006151).

BIBLIOGRAFÍA

- Ingebritsen, S., & Sanford, W.E. (Eds.), 1998. Groundwater in geologic process. Cambridge University Press, New York.
- Ingebritsen, S. E., Galloway, D. L., Colvard, E. M., Sorey, M. L., & Mariner, R. H., 2001. Time-variation of hydrothermal discharge at selected sites in the western United States: implications for monitoring. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 111(1), 1-23.
- Ingebritsen, S. E., & Manning, C. E., 2010. Permeability of the continental crust: dynamic variations inferred from seismicity and metamorphism. *Geofluids*, 10(1-2), 193-205.
- Inguaggiato, S., Hidalgo, S., Beate, B., & Bourquin, J., 2010. Geochemical and isotopic characterization of volcanic and geothermal fluids discharged from the Ecuadorian volcanic arc. *Geofluids*, 10, 525-541.
- Johnson, G. R., & Olhoeft, G. R., 1984. Density of rocks and minerals. In: R. S. Carmichael (Ed.), *Handbook of physical properties of rocks* Vol. 3. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 1–38.
- Keith, M. L. et Weber, J. N. (1964). Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1787-1816.
- Kelley, D.S., Baross, L.A., & Delaney, J.R., 2002. Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. *Annual Review Earth and Planetary Science Letters*, 30, 385–491.
- Kusakabe, M., Komoda, Y., Takano, B., & Abiko, T., 2000. Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: implications for the $\delta^{34}\text{S}$ variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes. *Journal of volcanology and geothermal research*, 97(1-4), 287–307.

BIBLIOGRAFÍA

- Leeman, W.P., Vocke, R.D., & McKibben, M.A., 1992. Boron isotopic fractionation between coexisting vapour and liquid in natural geothermal systems. *Water-Rock Interact*, 1, 1007–1010.
- Lister, C. R. B., 1980, Heat flow and hydrothermal circulation, *Annual Review Earth and Planetary Science Letters*, 8, 95-117, oi:10.1146/annurev. ea.08.050180.000523.
- Macías, J.L., Espindola, J.M., García-Palomo, A., Scott, K.M., Hughes, S., & Mora, J.C., 2000. Late Holocene Peléan-style eruption at Tacaná volcano, Mexico and Guatemala: Past, present, and future hazards. *Geological Society of America Bulletin*, 112(8), 1234–1249.
- Macías, J.L., Alaniz-Álvarez, S.A., & Nieto-Samaniego, Á.F., 2007. Geology and eruptive history of some active volcanoes of México. *Special papers - Geological Society of America*, 422, 183-229.
- Macías, J.L., Arce, J.L., García-Palomo, A., Mora, J.C., Layer, P.W., & Espíndola, J.M., 2010. Late-Pleistocene flank collapse triggered by dome growth at Tacaná volcano, México-Guatemala, and its relationship to the regional stress regime. *Bulletin of Volcanology*, 72, 33-53.
- Manning, C. E., & Ingebritsen, S. E., 1999. Permeability of the continental crust: Implications of geothermal data and metamorphic systems. *Reviews of Geophysics*, 37(1), 127-150.
- Mariner, R.H., Presser, T.S., Evans, W.C., & Pringle, M.K.W., 1990. Discharge rates of fluid and heat by thermal springs of the Cascade Range, Washington, Oregon, and Northern California. *Journal of Geophysical Research*, 95 (B12), 19,517–19,531.
- Martini, M., 1996. Chemical characters of the gaseous phase in different stages of volcanism: precursors and volcanic activity. In *Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards* (pp. 199-219). Springer, Berlin, Heidelberg.

BIBLIOGRAFÍA

- Marty, B., & Jambon, A., 1987. C³He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 83(1-4), 16-26.
- Medina, H.A., 1985. Geoquímica de aguas y gases del volcán Tacaná, Chiapas, Geotermia. *Rev. Mexicana de Geoenergía* 2, 95-110.
- Mercado, R., & Rose, W., 1992. Reconocimiento geológico y evaluación preliminar de peligrosidad del volcán Tacaná. *Guatemala-México: Geofísica Internacional*, 31, 205– 237.
- Mora, J.C., Macás, J.L., Palomo, A.G., Arce, J.L., Espindola, J.M., Manetti, P., Vaselli, O., & Sánchez, J.M., 2004. Petrology and geochemistry of the Tacaná Volcanic Complex, Mexico-Guatemala: Evidence for the last 40 000 yr of activity. *Geofísica Internacional*, 331–359.
- Mora, J. C., Gardner, J. E., Macías, J. L., Meriggi, L., & Santo, A. P., 2013. Magmatic controls on eruption dynamics of the 1950 yr BP eruption of San Antonio Volcano, Tacaná Volcanic Complex, Mexico–Guatemala. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 262, 134-152.
- National Research Council., 2004. Groundwater fluxes across interfaces. National Academies Press.
- Narasimhan, T.N., & Witherspoon, P.A., 1976. An Integrated Finite Difference Method for Analyzing Fluid Flow in Porous Media. *Water Resour. Res.* 12(1), 57–64.
- Nathenson, M., Guffanti, M., Sass, J. H., & Munroe, R. J., 1982. Regional heat flow and temperature gradients. In: M. J. Reed (Ed.), *Assessment of low-temperature geothermal resources of the United States—1982*. U.S. Geol. Surv. Circ. 892, pp. 9–16.
- Oldenburg, C.M., & Rinaldi, A.P., 2011. Buoyancy Effects on Upward Brine Displacement Caused by CO₂ injection. *Transp. Porous Med.* Online First.

BIBLIOGRAFÍA

- O'Sullivan, M.J., Bodvarsson, G.S., Pruess, K., & Blakeley, M., 1985. Fluid and Heat Flow in Gas-Rich Geothermal Reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 25(2), 215–226.
- O'Sullivan, M.J., Pruess, K., & Lippman, M.J., 2001. State of the art of geothermal reservoir simulation. *Geothermics* 30, 395–429
- Pan, L., Spycher, N., Doughty, C., & Pruess, K., 2015. ECO2N V2. 0 (No. ECO2N V2. 0; 003366MLTPL00). Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Pang, Z., & Armansson, H., 2006. Analytical procedures and quality assurance for geothermal water chemistry. United Nations University, Geothermal Training Programme Reykjavik, Iceland.
- Pasternack, G. B., & Varekamp, J. C., 1994. The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores, Indonesia. *Geochemical Journal*, 28(3), 243-262.
- Peiffer, L., 2009. Caracterización geoquímica y potencial geotérmico de los acuíferos del volcán El Chichón, Chiapas, México (Ph.D. thesis) IGF-UNAM, (182pp.).
- Peiffer, L., Wanner, C., & Pan, L., 2015. Numerical modeling of cold magmatic CO₂ flux measurements for the exploration of hidden geothermal systems. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 120(10), 6856-6877.
- Peiffer, L., Wanner, C., & Lewicki, J. L., 2018. Unraveling the dynamics of magmatic CO₂ degassing at Mammoth Mountain, California. *Earth and planetary science letters*, 484, 318-328.
- Peterson, B.J. et Fry, B. (1987). Stable isotopes in ecosystem studies. *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, 18: 293-320.
- Pirajno, F., & van Kranendonk, M.J., 2005. Review of hydrothermal processes and systems on Earth and implications for Martian analogues. *Aust. Journal of Earth Science*, 52, 329–351.

BIBLIOGRAFÍA

- Pruess, K., 1988. SHAFT, MULKOM, TOUGH: A set of numerical simulators for multiphase fluid and heat flow. Paper LBNL-24430. Lawrence Berkeley Natl. Lab., Berkeley, CA, USA.
- Pruess, K., 2008. On CO₂ fluid flow and heat transfer behavior in the subsurface following leakage from geologic storage reservoir. *Environ. Geol.* 54(8), 1677–1686.
- Pruess, K., Oldenburg, C.M., & Moridis, G., 1999. TOUGH2 User's Guide, Version 2.0. Paper LBNL-43134. Lawrence Berkeley Natl. Lab., Berkeley, CA, USA.
- Reid, M. E., 2004. Massive collapse of volcano edifices triggered by hydrothermal pressurization. *Geology*, 32(5), 373-376.
- Rouwet, D., 2006. Estudio geoquímico comparativo de los sistemas hidrotermales de los volcanes activos en Chiapas: El Chichon y Tacaná. Ph.D. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rouwet, D., Inguaggiato, S., Taran, Y., Varley, N., & Santiago S, J.A., 2009. Chemical and isotopic compositions of thermal springs, fumaroles and bubbling gases at Tacaná Volcano (Mexico–Guatemala): implications for volcanic surveillance. *Bulletin of volcanology*, 71(3), 319–335.
- Rinaldi, A.P., Vandemeulebrouck, J., & Todesco, M., 2009. Modeling of hydrothermal fluid circulation as a tool for volcanic hazard assessment, in: *PROCEEDINGS, TOUGH Symposium 2009*. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, September 14-16, 2009.
- Rinaldi, A.P., Todesco, M., & Bonafede, M., 2010. Hydrothermal instability and ground displacement at the Campi Flegrei caldera. *Phys. Earth Planet. Int.* 178, 155–161. doi: [10.1016/j.pepi.2009.09.005](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.09.005).
- Rinaldi, A.P., Todesco, M., Vandemeulebrouck, J., Revil, A., & Bonafede, M., 2011. Electrical conductivity, ground displacement, gravity changes, and gas flow at

- Solfatara crater (Campi Flegrei caldera, Italy): results from numerical modeling. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 207(3-4), 93-105.
- Rinaldi, A. P., Rutqvist, J., & Cappa, F., 2014. Geomechanical effects on CO₂ leakage through fault zones during large-scale underground injection. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 20, 117-131.
- Rutqvist, J., Wu, Y.S., Tsang, C.F., Bodvarsson, G., 2002. A modeling approach for analysis of coupled multiphase fluid flow, heat transfer, and deformation in fractured porous rock. *Int. J. Rock Mech*, 39, 429–442.
- Sano, Y., & Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, 119, 265-274.
- Santos, R., Canto Machado, M.J., & Cortez, L., 2008. SERMIN1 and VIDAC18: Two Proposed Reference Materials for Rare Earth Element Determination in Groundwater. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32, 181-191.
- Serpen, U., 2000. “Technical and Economical Evaluation of Kizildere Geothermal Reservoir”. PhD Dissertation, Istanbul Technical University, Istanbul.
- Serpen, U. & Aksoy, N., 2005. Reinjection problems in overpressured geothermal reservoirs. Thirtieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford.
- Shi, J. Q., Imrie, C., Sinayuc, C., Durucan, S., Korre, A., & Eiken, O., 2013. Snøhvit CO₂ storage project: Assessment of CO₂ injection performance through history matching of the injection well pressure over a 32-months period. *Energy Procedia*, 37, 3267-3274.
- Sinclair, A. J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3(2), 129-149.

BIBLIOGRAFÍA

- Smith, C.L., Ficklin, W.H., & Thompson, J.M., 1987. Concentrations of arsenic, antimony, and boron in steam and steam condensate at The Geysers, California. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 32, 329–341.
- Spycher, N., & Pruess, K., 2010. A phase-partitioning model for CO₂–brine mixtures at elevated temperatures and pressures: application to CO₂-enhanced geothermal systems. *Transport in porous media*, 82(1), 173-196.
- Standard Methods, 1989. For the examination of water and wastewater. Ed. By Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and R. Rhodes Trussell. 17th Edition.
- Standard Methods, 2005. For the examination of water and wastewater. Ed. By Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg and R. Rhodes Trussell. 21th Edition.
- Symonds, R. B., Rose, W. I., Reed, M. H., Lichte, F. E., & Finnegan, D. L., 1987. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(8), 2083-2101.
- Symonds, R.B., Gerlach, T.M., & Reed, M.H., 2001. Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108(1-4), 303–341.
- Taran, Y.A., 2005. A method for determination of the gas-water ratio in bubbling springs. *Geophysical Research Letters*, 32(23), L23403 10.1029/2005GL024547
- Taran, Y.A., 2009. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of Kamchatka-Kuril subduction zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 1067–1094.
- Taran, Y.A., Pokrovsky, B.G., & Esikov, A.D., 1989. Deuterium and oxygen-18 in fumarolic steam and amphiboles from some Kamchatka volcanoes: “andesitic waters”. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, pp. 440–443.

BIBLIOGRAFÍA

- Taran, Y. A., Hedenquist, J. W., Korzhinsky, M. A., Tkachenko, S. I., & Shmulovich, K. I., 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica, Acta*, 59(9), 1749-1761.
- Taran, Y. A., Znamenskiy, V. S., & Yurova, L. M., 1996. Geochemical model of the hydrothermal system of Baransky volcano, Iturup, Kuril Islands. *Volcanology and Seismology*, 17, 471-496.
- Taran, Y.A., Fisher, T.P., Pokrovsky, B., Sano, Y., Armienta, M.A., & Macias, J.L., 1998. Geochemistry of the volcano-hydrothermal system of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico. *Bulletin of Volcanology*, 59, 436-449.
- Taran, Y. A., & Giggenbach, W. F. (2003). Geochemistry of light hydrocarbons in subduction-related volcanic and hydrothermal fluids. *Special Publication-Society of Economic Geologists*, 10, 61-74.
- Taran, Y., & Rouwet, D., 2008. Estimating thermal inflow to El Chichón crater lake using the energy-budget, chemical and isotope balance approaches. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 175(4), 472-481.
- Taran, Y.A., Rouwet, D., Inguaggiato, S., & Aiuppa A., 2008. Major and trace element geochemistry of neutral and acidic thermal springs at El Chichón volcano, Mexico. Implications for monitoring of the volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178, 224-236.
- Taran, Y. A., & Peiffer, L., 2009. Hydrology, hydrochemistry and geothermal potential of El Chichón volcano-hydrothermal system, Mexico. *Geothermics*, 38(4), 370-378.
- Taran, Y., & Zelenski, M., 2014. Systematics of water isotopic composition and chlorine content in arc-volcanic gases. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 410 (1):237–262.

BIBLIOGRAFÍA

- Todesco, M., 2009. Signals from the Campi Flegrei hydrothermal system: Role of a “magmatic” source of fluids. *Journal of Geophysical Research*, 114, B05201. doi:10.1029/2008JB006134.
- Todesco, M., Chiodini, G., & Macedonio, G., 2003a. Monitoring and modelling hydrothermal fluid emission at La Solfatara (Phlegrean Field, Italy). An interdisciplinary approach to the study of diffuse degassing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 125, 57–79. doi:10.1016/S0377-0273(03)00089-1.
- Todesco, M., Rutqvist, J., Pruess, K., & Oldenburg, C.M., 2003b. Multi-phase fluid circulation and ground deformation: a new perspective on bradyseismic activity at Phlegrean Fields (Italy), in: *Proceedings of the 28th Workshop on Geothermal Research Engineering*. Stanford, CA, USA.
- Todesco, M., Rutqvist, J., Chiodini, G., Pruess, K., & Oldenburg, C.M., 2004. Modeling of recent volcanic episodes at Phlegrean Fields (Italy): geochemical variations and ground deformation. *Geothermics*, 33, 531–547. doi:10.1016/j.geothermics.2003.08.014.
- Todesco, M., & Berrino, G., 2005. Modelling hydrothermal fluid circulation and gravity signals at the Phlegrean Fields caldera. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 328–338. doi:10.1016/j.epsl.2005.09.016.
- Todesco, M., Rinaldi, A.P., & Bonafede, M., 2010. Modeling of unrest signals in heterogeneous hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, 115, B09213. doi:10.1029/2010JB007474.
- Truesdell, A.H., Nathenson, M., & Rye, R.O., 1977. The effects of subsurface boiling and dilution on the isotopic compositions of Yellowstone thermal waters. *Journal of Geophysical Research*, 82, 3694-3703.
- Verplanck, P.L., Antweiler, R.C., Nordstrom, D.K., & Taylor, H.E., 2001. Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Applied Geochemistry*, 16, 231-244.

BIBLIOGRAFÍA

- Xu, T., & Pruess, K., 2001. Modelling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology. *Am. J. Sci.* 301, 16–33.
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K., Brimhall, G., & Apps, J., 2001. Modelling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology. *Am. J. Sci.* 301, 34–59.
- Zyvoloski, G., Robinson, B.A., Dash, Z.D., & Trease, L.L., 1997. Summary of models and methods for the FEHM application - A finite-element heat- and mass-transfer code. Rep. LA-13307-MS, Los Alamos, Natl. Lab., Los Alamos, N. M., USA.